

AB EP 17931 A UPAB: 19930902

Benzoxazine derivs. of formula (I) are new. Y = O or S; R1 = H, halo, NO₂, alkyl, haloalkyl, haloalkoxy, haloalkylthio, CN, SCN, CO₂R₃, CONR₄R₅, Y'R₄, SOR₄, SO₂R₄, SO₂OR₄, SO₂NR₄R₄ or COR₄; R₂ = (a) 3-10C mono- or bi-cycloaliphatic gp. opt. with one or more CH₃ substs.; (b) pyrimidine, pyrazine, pyridazine, triazine, thiazole, isothiazole, pyrazole, imidazole, triazole, oxazole or isoxazole residue opt. with one or more CH₃ and/or halo substs.; (c) furan, morpholine or pyridine residue with one or more CH₃ and/or halo substs.; (d) (R₆)_n-phenyl or (e), when R₁=H, R₂ can be aralkyl m- and/or p-substd. by haloalkyl or haloalkoxy; R₃ = alkyl or alkenyl; R₄ and R₅ = alkyl; R₅ can also be H; Y' = O or S.

When R₁ = H, R₆ is alkylthio, alkylsulplinyl, alkylsulphonyl (all opt. halo substd.), haloalkoxy, N(SCF₃), CF₃, RY".CO, NHCON(Q)CH₃, formamido, RY".CONH, RS.CSNH, CONRR', mono- or dialkylsulphamoyl, alkyl- or haloalkyl-sulphonamido, or formyl, and n = 1 or 2; when R₁ is not H or halo, R₆ can also be H, halo, CN, SCN, NO₂, haloalkyl or 2-5C acyl; when R₁ = H or F and n = 2, R₆ can also be H, F, Cl, NO₂ or 2-5C alkoxy carbonyl, and when R₁ = halo and n = 1, R₆ can be haloalkoxy, haloalkylthio or alkylsulphinyl; Y" = S or O; R = alkyl or alkenyl; R' = H or the same as R; Q = H, CH₃ or OCH₃; all alkyl etc. have is not >4C.

(I) are herbicides more effective than known benzoxazines and useful for selective weed control in e.g. cereals, groundnuts, soya, cotton and sugar beet.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭55-141476

⑫ Int. Cl.³
C 07 D 265/22
A 01 N 43/72
47/30
C 07 C 65/21
C 07 D 413/04

識別記号

序内整理番号
7306-4C
6347-4H
7142-4H
7457-4H
6365-4C ※

⑬ 公開 昭和55年(1980)11月5日

発明の数 4
審査請求 未請求

(全 49 頁)

⑭ 4H-3、1-ベンゾオキサジン誘導体、その製法及び該化合物を有効物質として含有する除草剤

⑮ 特 願 昭55-47006

⑯ 出 願 昭55(1980)4月11日

優先権主張 ⑭ 1979年4月12日 ⑮ 西ドイツ
(DE) ⑯ P 2914915.3

⑰ 発明者 ゲルハルト・ハムブレヒト
ドイツ連邦共和国6940ヴァイン

ハイム・ローテートウルム・シ
ユトラーセ28

⑪ 出願人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ
フト

ドイツ連邦共和国6700ルードウ
イツヒスハーフエン・カール-
ボツシユーストラーセ38

⑫ 代理人 弁理士 田代蒸治

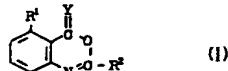
最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称 4H-3, 1-ベンゾオキサジン誘導体、その製法及び該化合物を有効物質として含有する除草剤

2. 特許請求の範囲

(1) 式



〔式中、

Yは酸素原子又は硫黄原子を表わし。
R¹は水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；夫々
1～4個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲ
ンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲ
ンアルキルメルカブト基；シアノ基；チオシアノ
基； CO_2R^1 ； $CO-N(R^1)R^2$ ； Y^1R^3 ； SOR^4 ； SO_2R^4 ；
 SO_2OR^4 ； $SO_2-N(R^1)R^2$ 又は $CO-N^1R^4$ (式中、R⁴は4個ま
での炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル
基を表わし、R¹は1～4個の炭素原子を有するア

ルキル基を表わし、R²は水素原子又は1～4個の
炭素原子を有するアルキル基を表わしかつYは酸
素原子又は硫黄を表わす)を表わし。

R³は1個又はそれ以上メチル基によつて置換さ
れた3～10個の炭素原子を有する脂環式又は双環
脂肪族残基；場合により1個又はそれ以上メチル
基及び/又はハロゲン原子によつて置換されたビ
リミジン基、ピラジン基、ピリダジン基、トリア
ジン基、トリアゾール基、イソチアゾール基、ピ
ラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、
オキサゾール基又はイソキサゾール基；又は1個
又はそれ以上メチル基及び/又はハロゲン原子に
よつて置換されたフラン基、モルホリン基又はビ
リジン基を表わし。

更に、R⁴が水素原子を表わす場合には、R¹は式
： $Ar(R^6)n$ (式中、Arはフェニル基を表わし、R⁶
は夫々1～4個の炭素原子を有するアルキルメル
カブト基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルキ
ルメルカブト基、アルキルスルフィニル基、ハロ
ゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニ

(1)

(2)

ル基又はハロゲンアルキルスルホニル基； $N^{OR_3}_{SO_3}$ ；
夫々アルキル基又はアルケニル基中に1～4個の
炭素原子を有するアルコキシカルボニル基，アル
ケニルオキシカルボニル基，アルキルメルカブト
カルボニル基又はアルケニルメルカブトカルボニ
ル基； $NH-CO-NH-CH_3$ ； $NH-CO-N(CH_3)_2$ ； $NH-CO-$
 $N^{OH_3}_{OOH_3}$ ； ホルムアミド基；夫々アルキル基又はア
ルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアル
コキシカルバモイル基，アルケニルオキシカルバ
モイル基，アルキルメルカブトカルバモイル基，
アルケニルメチルカブトカルバモイル基，アルキ
ルメルカブトジオカルバモイル基，アルケニル
メルカブトジオカルバモイル基，アルキルカル
バミド基，ジアルキルカルバミド基，アルケニル
カルバミド基，ジアルキルカルバミド基，アル
キルスルファモイル基，ジアルキルスルファモイ
ル基，アルキルスルホニアミド基又はハロゲンアル
キルスルホニアミド基；又はホルミル基を表わ

ル基又はハロゲンアルキルスルホニル基； CO_2R^3 ； $CO-N^{R^4}_{R^5}$ ； Y^R ； SOM^1 ； SO_2R^1 ；
夫々アルキル基又はアルケニル基；ニトロ基；夫々
1～4個の炭素原子を有するアルキル基，ハロゲ
ンアルキル基，ハロゲンアルコキシ基又はハロゲ
ンアルキルメルカブト基；シアノ基；チオシアノ
基；ホルムアミド基；夫々アルキル基又はア
ルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアル
コキシカルバモイル基，アルケニルオキシカルバ
モイル基，アルキルメルカブトカルバモイル基，
アルケニルメチルカブトカルバモイル基，アルキ
ルメルカブトジオカルバモイル基，アルケニル
メルカブトジオカルバモイル基，アルキルカル
バミド基，ジアルキルカルバミド基，アルケニル
カルバミド基，ジアルキルカルバミド基，アル
キルスルファモイル基，ジアルキルスルファモイ
ル基，アルキルスルホニアミド基又はハロゲンアル
キルスルホニアミド基；又はホルミル基を表わ

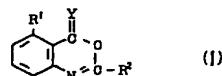
(3)

(2) 2-(p -トリフルオルメトキシ-フェニル)
-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オンである
特許請求の範囲第1項記載の化合物。

(3) 2-(m -トリフルオルメトキシ-フェニル)
-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オンである
特許請求の範囲第1項記載の化合物。

(4) 2-(m -1', 1', 2', 2'-テトラフルオル
エトキシ-フェニル)-3, 1-ベンゾオキサジ
ン-4-オンである特許請求の範囲第1項記載の
化合物。

(5) 式：



〔式中、

Xは酸素原子又は硫黄を表わし。

R¹は水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；夫々
1～4個の炭素原子を有するアルキル基，ハロゲ
ンアルキル基，ハロゲンアルコキシ基又はハロゲ
ンアルキルメルカブト基；シアノ基；チオシアノ

特開昭55-141476(2)

しかつては1又は2を表わす)で示される。
p-又はm-及びp-置換されたアリール基を表
わし。更にR¹が水素原子又はハロゲン原子を表
わさない場合には、R¹は水素原子，ハロゲン原子，
シアノ基，チオシアノ基，ニトロ基，1～4個の
炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は2～5
個の炭素原子を有するアシル基を表わし。かつR¹
が弗素原子又は水素原子を表わしかつては2を表
わす場合には、R¹は水素原子，ハロゲン原子，
ニトロ基又は2～6個の炭素原子を有するアル
コキシカルボニル基であつてもよく。R¹がハ
ロゲン原子を表わしかつては1を表わす場合に
は、R¹はハロゲンアルコキシ基，ハロゲンアルキ
ルメルカブト基又はアルキルスルフィニル基であ
つてもよく。更に、R¹が水素原子を表わす場合に
は、R¹は夫々1～4個の炭素原子を有するハロゲ
ンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によつて
m-， p-， 又はm-及びp-置換されたアルアル
キル基を表わす]で示される4H-3, 1-ベン
ゾオキサジン誘導体。

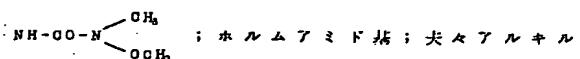
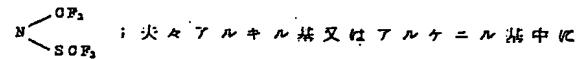
(4)

基； CO_2R^3 ； $CO-N^{R^4}_{R^5}$ ； Y^R ； SOM^1 ； SO_2R^1 ；
 SO_2OR^3 ； $SO_2-N^{R^4}_{R^5}$ 又は $CO-R^1$ (式中、 R¹は4個ま
での炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル
基を表わし。R¹は1～4個の炭素原子を有するアル
キル基を表わし。R¹は水素原子又は1～4個の
炭素原子を有するアルキル基を表わしかつては酸
素原子又は硫黄を表わす)を表わし。

R¹は1個又はそれ以上メチル基によつて置換さ
れた3～10個の炭素原子を有する脂環式又は双環
脂環族複核；場合により1個又はそれ以上メチル
基及び/又はハロゲン原子によつて置換されたビ
リミジン基，ビラジン基，ビリダジン基，トリア
ジン基，トリアゾール基，イソチアゾール基，ビ
ラゾール基，イミダゾール基，トリアゾール基，
オキサゾール基又はイソキサゾール基；又は1個
又はそれ以上メチル基及び/又はハロゲン原子に
よつて置換されたフラン基，モルホリン基又はビ
リジン基を表わし。

(5)

更に、R¹が水素原子を表わす場合には、R¹は式: Ar(R¹)n (式中、Arはフェニル基を表わし、R¹は夫々1~4個の炭素原子を有するアルキルメルカブト基、ハロゲンアルキルメルカブト基、アルキルスルファイニル基、ハロゲンアルキルスルファイニル基、アルキルスルホニル基又はハロゲンアルキルスルホニル基;



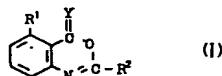
特開昭55-141476(3)
ケニルメルカブトジオカルボニル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アルケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基; 又はホルミル基を表わしかつR¹又はR²を表わす)で示される。R¹又はR²は-及びR¹-置換されたアリール基を表わし。更にR¹が水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には、R¹は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、1~4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は2~5個の炭素原子を有するアシル基を表わし、かつR¹が弗素原子又は水素原子を表わしかつR¹が2を表わす場合には、R¹は更に水素原子、弗素原子、塩素原子、ニトロ基又は2~6個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基であつてもよく、R¹がハロゲン原子を表わしかつR¹が1を表わす場合には、R¹はハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカブト基又はアルキルスルファイニル基で

(7)

(8)

あつてもよく、更に、R¹が水素原子を表わす場合には、R¹は夫々1~4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によつてR¹、R²又はR¹-及びR²-置換されたアルキル基を表わす)で示される4H-3、1-ベニソオキサジン誘導体の1種を含有する除草剤。

(6)式:



[式中、

Yは酸素原子又は硫黄原子を表わし。

R¹は水素原子; ハロゲン原子; ニトロ基; 夫々1~4個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲンアルキルメルカブト基; シアノ基; チオシアノ基; OO₂R¹; OO-N $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{R}^3 \end{array}$; YR¹; SOR¹; SO₂R¹;

SO₂OR¹; SO₂-N $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{R}^3 \end{array}$ 又はOO-R¹ (式中、R¹は4個を

での炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、R¹は1~4個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、R¹は水素原子又は1~4個の炭素原子を有するアルキル基を表わしかつYは酸素原子又は硫黄を表わす)を表わし。

R¹は1個又はそれ以上メチル基によつて置換された3~10個の炭素原子を有する脂環式又は双環脂肪族残基; 場合により1個又はそれ以上メチル基及び/又はハロゲン原子によつて置換されたビリミジン基、ピラジン基、ピリダジン基、トリアジン基、トリアゾール基、イソチアゾール基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基又はイソキサゾール基; 又は1個又はそれ以上メチル基及び/又はハロゲン原子によつて置換されたフラン基、モルホリン基又はピリジン基を表わし。

更に、R¹が水素原子を表わす場合には、R¹は式: Ar(R¹)n (式中、Arはフェニル基を表わし、R¹は夫々1~4個の炭素原子を有するアルキルメルカブト基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルキル

(9)

(10)

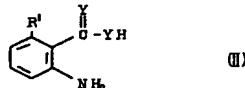
メルカブト基、アルキルスルフィニル基、ハロゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基又はハロゲンアルキルスルホニル基； $\text{N}-\text{O}_2$; $\text{S}-\text{O}_2\text{R}_2$; 夫々アルキル基又はアルケニル基中に 1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルメルカブトカルボニル基又はアルケニルメルカブトカルボニル基； $\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{OH}_2$; $\text{NH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2)_2$; $\text{NH}-\text{CO}-$ $\text{N}-\text{O}_2$; ホルムアミド基；夫々アルキル基又は

アルケニル基中に 1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルコキシカルバモイル基、アルケニルオキシカルバモイル基、アルキルメルカブトカルバモイル基、アルケニルメチルカブトカルバモイル基、アルキルメルカブトジオカルバモイル基、アルケニルメルカブトジオカルバモイル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アルケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイ

ル基、アルキルスルホニアミド基又はハロゲンアルキルスルホニアミド基；又はホルミル基を表わしあつつかは 1 又は 2 を表わす) で示される $\text{R}-$ 、 $\text{p}-$ 又は $\text{m}-$ 及び $\text{p}-$ 置換されたアリール基を表わし、更に R が水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には、 R は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、1 ～ 4 個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は 2 ～ 5 個の炭素原子を有するアシル基を表わし、かつ R が弗素原子又は水素原子を表わしあつかは 2 を表わす場合には、 R は更に水素原子、弗素原子、塩素原子、ニトロ基又は 2 ～ 6 個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基であつてもよく、 R がハロゲン原子を表わしあつかは 1 を表わす場合には、 R はハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカブト基又はアルキルスルフィニル基であつてもよく、更に、 R が水素原子を表わす場合には、 R は夫々 1 ～ 4 個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によつて $\text{R}-$ 、 $\text{p}-$ 、又は $\text{m}-$ 及び $\text{p}-$ 置換されたアルア

(11)

ルキル基を表わす) で示される 4H-3,1-ベンゾオキサジン誘導体を製造する方法において、式 II :

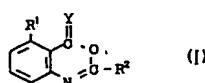


[式中、 R^1 及び Y は前記のものを表わす] で示される。場合により置換されたアントラニル酸を、少なくとも 2 倍モル過剰の式 II :



[式中、 R^1 は前記のものを表わし、 Hal はハロゲン原子を表わす] で示されるカルボン酸ハロゲン化物と、溶剤としての芳香族第 3 アミン中で 10 ～ 60°C の範囲の温度で反応させることを特徴とする。4H-3,1-ベンゾオキサジン誘導体の製法。

(7) 式 :



(12)

[式中、

Y は酸素原子又は硫黄原子を表わし、

R^1 は水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；夫々 1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲンアルキルメルカブト基；シアノ基；チオシアノ基； CO_2R^1 ; $\text{CO}-\text{N}(\text{R}^1)_2$; YR^1 ; SOR^1 ; SO_2R^1 ; $\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}^1)_2$ 又は $\text{CO}-\text{R}^1$ (式中、 R^1 は 4 個までの炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、 R^1 は 1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、 R^1 は水素原子又は 1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキル基を表わしあつかは酸素原子又は硫黄を表わす) を表わし。

R^1 は 1 個又はそれ以上メチル基によつて置換された 3 ～ 10 個の炭素原子を有する脂環式又は双環脂肪族環基；場合により 1 個又はそれ以上メチル基及び / 又はハロゲン原子によつて置換されたビリミジン基、ビラジン基、ビリダジン基、トリア

(13)

(14)

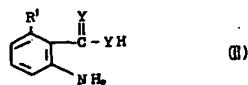
ジン基。トリアゾール基。イソチアゾール基。ピラゾール基。イミダゾール基。トリアゾール基。オキサゾール基又はイソキサゾール基；又は1個又はそれ以上メチル基及び/又はハロゲン原子に上つて置換されたフテン基。モルホリン基又はピリジン基を表わし。

更に、 α が水素原子を表わす場合には、 α は式 $: Ar(R^6)_n$ 〔式中、 Ar はフェニル基を表わし。 α は尖々1～4個の炭素原子を有するアルキルメルカブト基。ハロゲンアルキル基。ハロゲンアルキルメルカブト基。アルキルスルファイニル基。ハロゲンアルキルスルファイニル基。アルキルスルホニル基又はハロゲンアルキルスルホニル基；

$\begin{array}{c} \text{OP}_2 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{SO}_2 \end{array}$ ；尖々アルキル基又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基。アルケニルオキシカルボニル基。アルキルメルカブトカルボニル基又はアルケニルメルカブトカルボニル基； $\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{OH}$ ； $\text{NH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ；

(15)

つ α が弗素原子又は水素原子を表わしかつ α が2を表わす場合には、 α は更に水素原子。弗素原子。塩素原子。ニトロ基又は2～6個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基であつてもよく。 α がハロゲン原子を表わしかつ α が1を表わす場合には、 α はハロゲンアルコキシ基。ハロゲンアルキルメルカブト基又はアルキルスルファイニル基であつてもよく。更に、 α が水素原子を表わす場合には、 α は尖々1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によつて α -、 β -、又は α -及び β -置換されたアルキル基を表わす]で示される4H-3, 1-ベンゾオキサジン誘導体を製造する方法において、式Ⅱ：



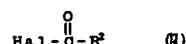
〔式中、 R^1 及びYは前記のものを表わす〕で示される、場合により置換されたアントラニル酸又は酸アントラニル酸のアルカリ金属又はアルカリ土

$\begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ | \\ \text{NH}-\text{CO}-\text{N} \\ | \\ \text{OOH}_2 \end{array}$ ；ホルムアミド基；尖々アルキル

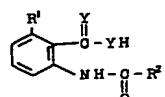
基又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基。アルケニルオキシカルボニル基。アルキルメルカブトカルボニル基。アルケニルメルカブトジオカルボニル基。アルケニルメルカブトジオカルボニル基。アルキルカルボニド基。ジアルキルカルボニド基。アルケニルカルボニド基。ジアルケニルカルボニド基。アルキルスルファモイル基。ジアルキルスルファモイル基。アルキルスルホニアミド基又はハロゲンアルキルスルホニアミド基；又はホルミル基を表わしかつ α は1又は2を表わす]で示される α -、 β -又は α -及び β -置換されたアリール基を表わし。更に α が水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には、 α は水素原子。ハロゲン原子。シアノ基。チオシアノ基。ニトロ基。1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は2～5個の炭素原子を有するアシル基を表わし。か

(16)

類金属基を、ほど化学量論的量の式Ⅲ：



〔式中、 R^2 は前記のものを表わしかつHalはハロゲン原子を表わす〕で示されるカルボン酸ハロゲン化物と、不活性有機溶剤又は水中でかつ場合により酸受容体の存在で0～60°Cの範囲の温度で反応させて式Ⅳ：

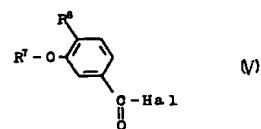
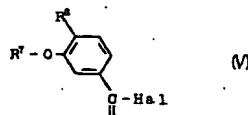


〔式中、 R^1 、 R^2 及びYは前記のものを表わす〕で示されるカルボンアミドを形成させかつ酸アミドを吸水剤の存在で30～150°Cの範囲の温度で環化することを特徴とする。4H-3, 1-ベンゾオキサジン誘導体の製法。

④式V：

(18)

(17)



〔式中〕

Halは弗素原子又は塩素原子を表わし。

R'はクロルジフルオルメチル基、ジフルオルメチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオルエチル基、1-ブロム-1, 1, 2-トリフルオルエチル基、ヘキサフルオルエチル基又は1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオルプロピル基を表わしあつ。

R'は水素原子を表わし、かつ

式中、R'が塩素原子を表わす場合には、R'は更にクロルジフルオルメチル基又はトリフルオルメチル基を表わす]で示される置換されたベンゾイルハロゲン化物。

(9)式 V :

(19)

〔式中〕

Yは酸素原子又は硫黄原子を表わし。

R'は水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；又々1～4個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲンアルキルカルボト基；シアノ基；チオシアノ基； $\text{CO}_2\text{R}'$ ； $\text{OO}-\text{N}(\text{R}')_2$ ； YR' ； SOR' ； $\text{SO}_2\text{R}'$ ； $\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}')_2$ 又は $\text{OO}-\text{R}'$ 〔式中、R'は4個までの炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、R'は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、R'は水素原子又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わしあつ、Yは酸素原子又は硫黄を表わす〕を表わし。

R'は1個又はそれ以上メチル基によって置換された3～10個の炭素原子を有する脂環式又は放線脂肪族環基；場合により1個又はそれ以上メチル基及び/又はハロゲン原子によって置換されたピリミジン基、ピラジン基、ピリダジン基、トリア

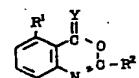
〔式中〕

Halは弗素原子又は塩素原子を表わし。

R'はクロルジフルオルメチル基、ジフルオルメチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオルエチル基、1-ブロム-1, 1, 2-トリフルオルエチル基、ヘキサフルオルエチル基又は1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオルプロピル基を表わしあつ。

R'は水素原子を表わし、かつ

式中、R'が塩素原子を表わす場合には、R'は更にクロルジフルオルメチル基又はトリフルオルメチル基を表わす]で示される置換されたベンゾイルハロゲン化物を式：



(20)

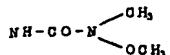
ジン基、トリアゾール基、イソチアゾール基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基又はイソキサゾール基；又は1個又はそれ以上メチル基及び/又はハロゲン原子によって置換されたフラン基、モルホリン基又はピリジン基を表わし。

更に、R'が水素原子を表わす場合には、R'は式： $\text{Ar}(\text{R}')_n$ 〔式中、Arはフェニル基を表わし、R'は又々1～4個の炭素原子を有するアルキルカルボト基；ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルキルカルボト基、アルキルスルフニル基、ハロゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基又はハロゲンアルキルスルホニル基；

$\text{N}(\text{OEt})_2$ ；又々アルキル基又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルカルボトカルボニル基又はアルケニルカルボトカルボニル基； $\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2$ ； $\text{NH}-\text{CO}-\text{N}(\text{OH})_2$ ；

(21)

(22)



; ホルムアミド基; 大々アルキル

基又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルバモイル基, アルケニルオキシカルバモイル基, アルキルメルカブトカルバモイル基, アルキルメルカブトジチオカルバモイル基, アルケニルメルカブトジチオカルバモイル基, アルキルカルバミド基, ジアルキルカルバミド基, アルケニルカルバミド基, ジアルケニルカルバミド基, アルキルスルファモイル基, ジアルキルスルファモイル基, アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基; 又はホルミル基を表わしかつ R' は1又は2を表わす)で示される $\text{C}-$, $\text{p}-$ 又は $\text{m}-$ 及び $\text{p}-$ 置換されたアリール基を表わし, 更に R' が水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には, R' は水素原子, ハロゲン原子, シアノ基, チオシアノ基, ニトロ基, 1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は2～5個の炭素原子を有するアシル基を表わし, か

(23)

ン誘導体を製造するための出発物質として有効な, 置換されたベンゾイルハロゲン化物に関する。置換された4H-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オンは, 薬理学上有効な化合物を合成するための中間物質として(ドイツ連邦共和国特許出願公開第1670375号明細書及び同特許出願公開第2556590号明細書)かつ除草性有効物質として公知である。後者の場合には特に2位に場合により置換されたフェニル基を有する4H-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オンが除草剤として有効である(ベルギー特許第6,48259号明細書, 米国特許第3970652号明細書, 米国特許第2556590号明細書)。これらの公知化合物は, 一連の栽培植物, 例えば穀物類, イネ, トウモロコシ及び栽培サトウダイコン類における良好な相容性によって優れている。これらの利点は, 不都合な広葉植物に対する作用範囲が極めて狭い点にある。更に, これらのベンゾオキサジンが有効である有害な広葉植物においても, 単位面積当たり比較的多い使用量が必要である。

(25)

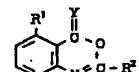
特開昭55-141476(7)
つ R' が弗基原子又は水素原子を表わしかつ n が2を表わす場合には, R' は更に水素原子, 弗基原子, 塩素原子, ニトロ基又は2～6個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基であつてもよく, R' がハロゲン原子を表わしかつ p が1を表わす場合には, R' はハロゲンアルコキシ基, ハロゲンアルキルメルカブト基又はアルキルスルフィニル基であつてもよく, 更に, R' が水素原子を表わす場合には, R' は大々1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によつて $\text{C}-$, $\text{p}-$, 又は $\text{m}-$ 及び $\text{p}-$ 置換されたアルキル基を表わす)で示される4H-3, 1-ベンゾオキサジン誘導体を製造するため使用することを特徴とする4H-3, 1-ベンゾオキサジン誘導体の製法。

3 発明の詳細な説明

本発明は, 4H-3, 1-ベンゾオキサジン誘導体, その製法, 該化合物を有効物質として含有する除草剤, 該化合物を用いて不都合な植物の成長を阻止する方法並びに4H-3, 1-ベンゾオキサ

(24)

ところで, 式1



〔式中〕

Y は酸素原子又は硫黄原子を表わし,

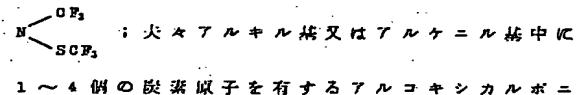
R' は水素原子; ハロゲン原子; ニトロ基; 大々1～4個の炭素原子を有するアルキル基, ハロゲンアルキル基, ハロゲンアルコキシ基又はハロゲンアルキルメルカブト基; シアノ基; チオシアノ基; $\text{CO}_2\text{R}'$; $\text{CO}-\text{N} \begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagup \\ \text{R}'' \end{array}$; YR' ; SOR' ; $\text{SO}_2\text{R}'$; $\text{SO}_2\text{OR}'$; $\text{SO}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagup \\ \text{R}'' \end{array}$ 又は $\text{CO}-\text{R}'$ (式中, R' は4個までの炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし, R' は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わし, R' は水素原子又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わしかつ Y は酸素原子又は硫黄を表わす)を表わし,

R'' は1個以上メチル基によつて置換された, 3

(26)

～10個の炭素原子を有する脂環式又は双環脂肪族
環基；場合により1個以上メチル基及び／又はハ
ロゲン原子によつて置換されたピリミジン基。ピ
ラジン基。ピリダジン基。トリアジン基。トリア
ゾール基。イソチアゾール基。ピラゾール基。イ
ミダゾール基。トリアゾール基。オキサゾール基
又はイソキサゾール基；又は1個又はそれ以上メ
チル基及び／又はハロゲン原子によつて置換され
たフラン基。モルホリン基又はピリジン基を表わ
し。

更に、Rが水素原子を表わす場合には、Rは式
 $\text{Ar}(\text{R}')_n$ (式中、Arはフェニル基を表わし、R
 は尤々 1~4 個の炭素原子を有するアルキルメル
 カブト基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルキ
 ルメルカブト基、アルキルスルフィニル基、ハロ
 ゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニ
 ル基又はハロゲンアルキルスルホニル基；



(27)

原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は2～5個の炭素原子を有するアシル基を表わし、かつRが弗素原子又は水素原子を表わしかつRが2を表わす場合には、Rは更に水素原子、弗素原子、塩素原子、ニトロ基又は2～6個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基であつてよく、Rがハロゲン原子を表わしかつRが1を表わす場合には、Rはハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカブト基又はアルキルスルフィニル基であつてもよく、更に、Rが水素原子を表わす場合には、Rは夫々1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基に上つて置換されたm-又はp-、又はm-及びp-置換されたアルアルキル基を表わす]で示される4H-3、1-ベンゾオキサジン誘導体が選れた栽培植物相容性と共に、従来の公知のベンゾオキサジンより著しく強度の除草作用を呈することが判明した。

式において、 R は例えば水素原子、弗素原子、

持開昭55-141476(8)
 ル基。アルケニルオキシカルボニル基。アルキルメルカブトカルボニル基又はアルケニルメルカブトカルボニル基； $\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$ ； $\text{NH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ；
 $\text{NH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ； OCH_3 ；ホルムアミド基；次々アルキル基アルケニル基中IC 1～4個の水素原子を有するアルコキシカルバモイル基。アルケニルオキシカルバモイル基。アルキルメルカブトカルバモイル基。アルケニルメルカブトカルバモイル基。アルキルメルカブトジオカルバモイル基。アルケニルメルカブトジオカルバモイル基。アルキルカルバミド基。ジアルキルカルバミド基。アルケニルカルバミド基。ジアルケニルカルバミド基。アルキルスルフアモイル基。ジアルキルスルフアモイル基。アルキルスルホニアミド基又はハロゲンアルキルスルホニアミド基；又はホルミル基を表わしかつては1又は2を表わす)で示される。-，p-，又はm-又はp-置換されたアリール基を表わし。更にRが水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には，Rは水素原子。ハロゲン

(28)

塩素原子、臭素原子、沃素原子及び下記共：ニトロ、メチル、エチル、イソプロビル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、第3ブチル、トリクロルメチル、ジフルオルクロルメチル、トリフルオルメチル、ジフルオルメチル、2. 2. 1. 1 - テトラフルオルエチル、トリフルオルメトキシ、ベキサフルオルイソプロポキシ、ジフルオルメチルメルカブト、トリフルオルメチルメルカブト、式： $Y'OR_2O(Z)_3$ (式中、 Y' は酸素原子又は硫黄原子を表わしかつ大々 Z は無関係に水素原子、弗素原子、塩素原子、臭素原子又は沃素を表わす) で示される共。例えは 2. 2. 1. 1 - テトラフルオルエトキシ、1. 1 - ジフルオルエトキシ、2. 2. 1. 1 - テトラフルオルエチルメルカブト、1. 1 - ジフルオルエチルメルカブト、シアノ、チオシアノ、 CO_2CH_3 、 $CO_2C_2H_5$ 、 $CO_2-OH(OH_3)_2$ 、 $CO_2-OH-C_2H_5=CH_2$ 、 $CO-N(OH_3)_2$ 、 $CO-N(C_2H_5)_2$ 、メトキシ、エトキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、メチルチオ、エチルチオ、n-プロピルチオ、第2-ブチルチオ、 $SOCH_3$ 、 SO_2CH_3 、 SO_2OH_3 、 $SO_2C_2H_5$ 、

(29)

(30)

$\text{SO}_2\text{C}_3\text{H}_7$, SO_2OCH_3 , $\text{SO}_2\text{O}_2\text{H}_3$, $\text{SO}_2\text{O}_4\text{H}_9$, $\text{SO}_2-\text{NHCH}_3$,
 $\text{SO}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SO}_2-\text{N}(\text{O}_2\text{H}_5)_2$, ホルミル, アセチル,
 プロピオニルを表わす。

式中の α は、例えはシクロヘンチル、シクロヘキシル、 α -、 β -、 γ -メチルシクロヘンチル、 α -、 β -、 γ -メチルシクロヘキシル、1、4-メタノ-ビシクロ-(4.3)-ノナン、2-メチル-フリル-(3)、3-メチル-フリル-(2)、4-メチル-フリル-(2)、5-メチル-フリル-(2)、2-メチル-フリル-(4)、3-メチル-フリル-(4)、2、5-ジメチルフリル-(4)、4-メチル-ビリジル-(2)、5-メチル-ビリジル-(2)、2-メチル-ビリジル-(4)、2-メチル-ビリジル-(5)、3-クロル-ビリジル-(5)、2-クロル-ビリジル-(4)、2-クロル-ビリジル-(5)、2-、4-、5-、6-ビリミジニル、4-メチル-ビリミジニル-(2)、4-クロル-ビリミジニル-(2)、3-、4-、5-、6-ビリダジニル、1-、2-、4-、5-イミダゾリル、5-メチル-イミダゾリル-(2)、2-メチル-イミダゾリル

(31)

ルメルカブト。ベンタフルオルエチルメルカブト。
 1. 1'. 2. 2' - テトラフルオルエチルメルカブト。トリクロルメチルメルカブト。ジクロルフルオルメチルメルカブト。トリフルオルメチルメルカブト。CH₃SO₂。C₂H₅SO₂。1-O₃H₅SO₂。ClCH₂SO₂。
 F₂CHSO₂。CF₃SO₂。OF₂CF₂SO₂。N(F₃)₂CO₂CH₃。
 CO₂C₂H₅。CO₂-1-O₃H₇。CO₂-n-C₄H₉。CO₂-CH₂CH=CH₂。
 CO-SOCH₃。CO-SC₂H₅。CO-S-1-O₃H₇。CO-S-CH₂-CH=CH₂。
 NH-CO-NHCH₃。NH-CO-(CH₃)₂。
 NH-CO-N(H₃)₂。NH-OHQ。NH-COOCH₃。
 NH-COOCH₂H₅。NH-COO-1-C₃H₇。NH-COO-第2級-O₄H₉。
 NH-COOCH₂-CH=CH₂。NH-CO-SCH₃。NH-CO-SC₂H₅。
 NH-CO-S-1-O₃H₇。NH-CO-S-CH₂-CH=CH₂。
 NH-CO-S-CH₂H₅。NH-CO-S-CH₂H₄。NH-CO-S-1-O₃H₇。
 NH-CO-S-CH₂-CH=CH₂。CO-NHCH₃。CO-NH₂CH₃。
 CO-NH-1-C₃H₇。CO-NH-第2級-O₄H₉。
 CO-NH-CH₂-CH=CH₂。CO-N(CH₃)₂。CO-N(C₂H₅)₂。
 CO-N(1-O₃H₇)₂。CO-N(OH₂-CH=CH₂)₂。SO₂-NHCOH₃。

(32)

$\text{SO}_2-\text{NHO}_2\text{H}_2$, $\text{SO}_2-\text{NH(1-C}_3\text{H}_7)$, $\text{SO}_2-\text{N(OH}_2)_2$,
 $\text{SO}_2-\text{N(O}_2\text{H}_2)_2$, $\text{NH-SO}_2-\text{CH}_3$, $\text{NH-SO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$,
 $\text{NH-SO}_2-\text{CF}_3$, $\text{NH-SO}_2-\text{NHCO}_2$, $\text{NH-SO}_2-\text{NHCO}_2\text{H}_2$, CHO ,
 弗若, 塩素, 噻素, 沃素, シアノ, チオシアノ,
 ニトロ, アセチル, プロピニル, トリフルオルメチル, ジフルオルクロルメチル, ジフルオルメチル, 1, 1, 2, 2-テトラフルオルエチル, 又はアルアルキル基, 例えは $m-$, $p-$, 又は $m-$ 及び $p-$ 位で例えはトリフルオルメチル又はトリフルオルメトキシによつて置換されていてもよい
 ベンジルを表わす。

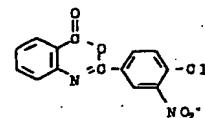
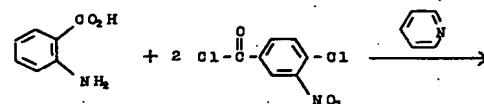
1式の有利な化合物は、Rが水素原子を表わしかつRが置換されたフェニル基を表わし、その際Rが大々1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基又はアルキルスルファニル基を表わしかつRが1を表わすもの、又はRがハロゲン原子を表わしかつRが置換されたフェニル基を表わし、その際Rが大々1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカプト基又はアルキ

(33)

• (34)

[式中、R¹は前記のものを表わしかつHalはハロゲン原子、特に弗素原子、塩素原子又は臭素原子を表わす]で示されるカルボン酸ハロゲン化物と、溶剤としての芳香族第3アミン中で10～60℃の範囲の温度で反応させることにより得られることができた。

出発物質として3-ニトロ-4-クロル-ベンゾイルクロリド及びアントラニル酸を使用する場合には、この反応過程は下記反応式で表わすことができる：



[式中、R¹及びYは前記のものを表わす]で示される、場合により置換されたアントラニル酸を、少なくとも2倍モル過剰の式Ⅲ：



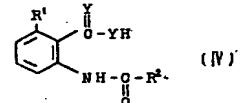
(35)

2倍過剰の式Ⅲのカルボン酸ハロゲン化物を、アントラニル酸に対して5～25倍モル毎の芳香族

(36)

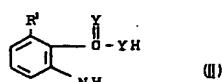


[式中、R¹は前記のものを表わしがつHalはハロゲン原子を表わす]で示されるカルボン酸ハロゲン化物と、不活性有機溶剤又は水中でかつ場合により酸受容体の存在で0～60℃の範囲の温度で反応させて式Ⅳ：



[式中、R¹、R²及びYは前記のものを表わす]で示されるカルボンアミドを形成させかつ該アミドを吸水剤の存在で30～150℃の範囲の温度で環化することによつて製造することができる。

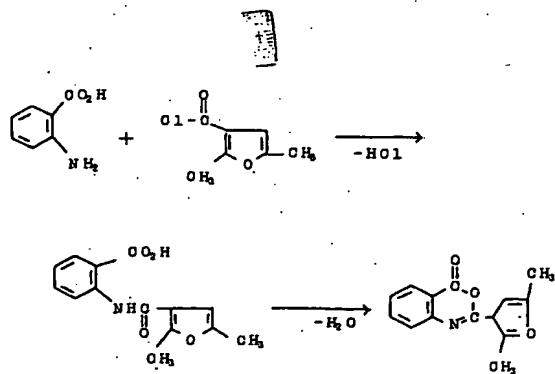
出発物質として2,5-ジメチルフラン-3-カルボン酸クロリド及びアントラニル酸を使用する場合には、この反応経過は下記反応式で表わすことができる：



[式中、R¹及びYは前記のものを表わす]で示される、場合により置換されたアントラニル酸又は該アントラニル酸のアルカリ金屬又はアルカリ土金属を、ほゞ化学量論的量の式Ⅳ：

(37)

(38)



適当な不活性溶剤は、炭化水素、例えばリグロイン、ベンジン、トルオール、ベンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、ハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 1-及び1, 2-ジクロルエタン、1, 1, 1-及び1, 1, 2-トリクロルエタン、クロルベンゾール、o-, m-, p-ジクロルベンゾール、o-, m-, p-クロルトルオール、ニトロ炭化水素、例えばニトロベンゾール、ニトロエタン、o-, m-, p-クロルニトロベンゾール、例えばアセトニトリル、ブチロニトリル

(39)

脱水剤としては、対称性及び混合された炭酸無水物、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水醋酸、無水琥珀酸、無水琥珀酸プロピオン酸又は無水酢酸プロピオン酸、更にジシクロヘキシルカルボジイミド、又は塩化チオニルを使用することができる。炭化はⅣ式のカルボジアミドに対して1~10倍モル量の脱水剤を添加して実施する。

Ⅰ及びⅡの出発物質は、ほゞ化学量論的量で、即ちⅠ式の出発物質に対してⅡ式の、10%までの不足ないしは過剰量の出発物質を使用する。

本発明方法は、次のようにして実施するのが有利である。即ち2つの供給導管を介して旨式のカルボン酸ハロゲン化物及び当量の酸受容体を温度0～60℃で不活性有機溶剤ないしは氷中のほど当量のⅡ式のアントラニル酸又はその塩に供給する。次いで、15分間室温で後搅拌する。次いで、反応混合物を場合により減圧し、熱時に5%塩酸で酸性化し、冷却しつつ吸引濾過する (J.Org.Chem. 2396 (1944))。この際N-アシル-2-アミノ安息香酸が得られる。これら、5～10倍量の無

特開昭55-141476(11)
ル。イソブチロニトリル、エーテル、例えはジエチルエーテル、ジ- α -プロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エステル、例えはアセト酢酸エステル、エチルアセテート又はイソブチルアセテート、又はアミド、例えはホルムアミド、メチルホルムアミド又はジメチルホルムアミドである。

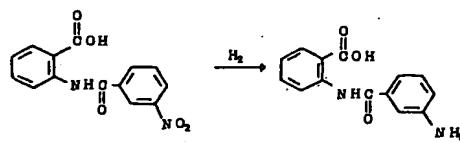
酸受容体としては、全ての通常の酸結合剤を使用することができる。これには、有利にはアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩及び第3級有機塩基が属する。特に好適なものとしては、個々に下記のものが挙げられる：水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、トリエチルアミン、ビリジン、トリメチルアミン、 α -、 β -、 γ -、 δ -ビコリン、ルチジン、 α -、 β -ジメチルアニリン、 α -、 β -ジメチルシクロヘキシルアミン、キノリン、トリ- α -ブロビルアミン及びトリ- α -ブチルアミンである。酸結合剤は、有利にⅡ式のカルボン酸ハロゲン化物に対して当量で使用される。

(40)

水酢酸の存在で還流下に攪拌することにより、場合により生成する酢酸の除去下に、所定の4H-3, 1-ベンゾオキサジンに環化することができる。この場合、後処理のためには、過剰の無水酢酸を回転蒸発器で減圧下に除去しつつ場合により精製のために再結晶させる。アントラニル酸の代りに、カルボン酸ハロゲン化物を先に導入してもよい。

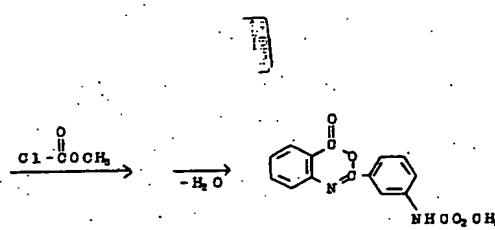
また、無水酢酸の代りに1～4倍量のジシクロヘキシルカルボジイミド又は塩化チオニルで30～150℃で環化することもできる。

不安定な置換物が、例えばカルバミン酸エチル基の場合には、まずニトロ置換された前駆物質を製造し、次いで例えば下記反応式においてアルカリ化剤で還元することにより置換するのが有利である：

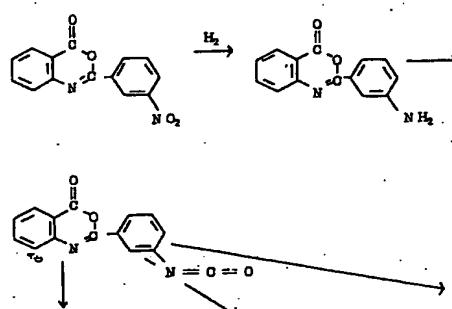


(41)

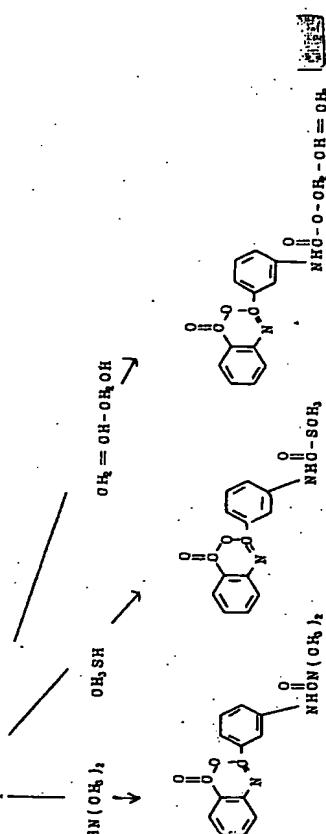
(42)



しかしながら、まずニトロ置換された 2-フェニル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オンを製造し、これを還元しかつホスゲンを用いて反応性イソシアネートに変換し、次いで下記反応式に基いて求核性反応成分、例えばアミン、メルカプタン又はアルコールと反応させてもよい：

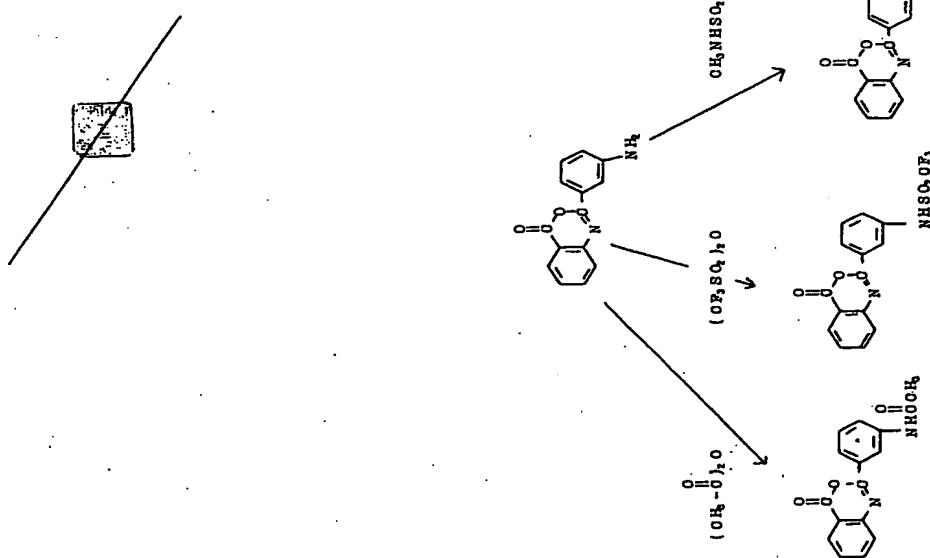


(43')

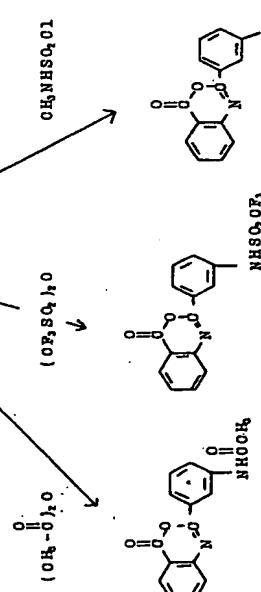


(44)

更に、アミノ置換された 2-フェニル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オンをアシル化剤、例えばカルボン酸無水物又はスルホン酸無水物又は塩化物と、下記反応式に基いて反応させてもよし：



(45)



(46)

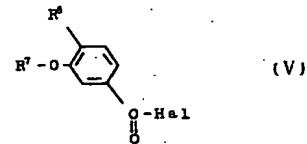
(45)

フルオルアルコキシ-又はフルオルアルキルメルカブト置換された2-フェニル-3, 1-ベンズオキサジン-4-オンの場合には、有利にはフルオルアルコキシ-又はフルオルアルキルメルカブト置換された安息香酸を通常の方法に基いて相応する酸塩化物に変換し(Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie" 第8巻、第463頁以降、第4版、Georg Thieme-出版社、シトツフガルト在、1952年出版)、次いで上記酸塩化物を場合により置換されたアントラニル酸を用いて相応するアミドに変換する。次いで、該アミドを水分離剤の存在で脱離させることによつて置換された2-フェニル-3, 1-ベンズオキサジン-4-オンに変換する。

I式の4H-3, 1-ベンズオキサジン誘導体を反応混合物から離離するためには、該混合物を副生成物、例えば未反応アントラニル酸、酸塩化物又は塩基塩酸塩を分離するために水、稀釈したアルカリ又は稀釈した酸で処理し、乾燥しつつ次いで濃縮することができる。場合によつて、最終生

成物を再結晶又はクロマトグラフィーによつて精製してもよい。

出発物質として使用される、日式のカルボン酸ハロゲン化物の内で、式V:



〔式中、

Halは弗素原子又は塩素原子を表わし、

R7はクロルジフルオルメチル基、ジフルオルメチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオルエチル基、2-ブロム-1, 1, 2-トリフルオルエチル基、ベンタフルオルエチル基又は1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオルプロピル基を表わし、

R8は水素原子を表わしつつ、

R7は更にR8が塩素原子を表わす場合には、クロルジフルオルメチル基又はトリフルオルメチル基を表わす)で示される。置換されたベンゾイルハ

(47)

ロゲン化物は新規物質である。

V式の化合物の例は、3-クロルジフルオルメチキシ-4-クロル-ベンゾイルクロリド、3-トリフルオルメトキシ-4-クロル-ベンゾイルクロリド、3-ジフルオルメトキシ-ベンゾイルクロリド、3-(1', 1', 2', 2'-テトラフルオルエチシ)-ベンゾイルクロリド、3-(2-ブロム-1', 1', 2'-トリフルオルエチル)-ベンゾイルクロリド、3-ベンタフルオルエチル-ベンゾイルクロリド、3-(1', 1', 2', 3', 3'-ヘキサフルオルプロピル)-ベンゾイルクロリドである。

これらの3-フルオルアルコキシベンゾイルハロゲン化物は、公知のトリフルオルメトキシベンゾイルハロゲン化物に比較して著しく高い收率で製造することができる〔J. Gen. Chem. USSR 第31巻、第848頁(1961年)；J. Gen. Chem. USSR、第27巻、第592頁(1957年)；J. Medic. Chem. 第16巻、第1399～1401頁(1973年)〕。これらは、下記方法で得られる：

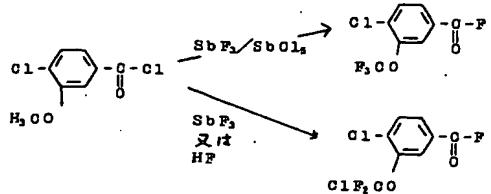
(49)

(48)

式中のR7がトリフルオルメチル基又はクロルジフルオルメチル基を表わし、R8が塩素原子を表わしつつHalが弗素を表わすV式の化合物は、4-クロル-3-トリクロルメトキシベンゾイルクロリド又は-フルオリドをニフ化アンチモンと、場合により触媒性のアンチモン(V)塩の存在で又はニフ化水素と反応させることにより得られる。この際、触媒性のアンチモン(V)塩、例えば五塩化アンチモンの存在で4-クロル-3-トリクロルメトキシベンゾイルクロリドとニフ化アンチモンを反応させると、3-トリフルオルメトキシ-4-クロル-ベンゾイルクロリドが生成し、一方触媒の存在で又はニフ化水素と反応させると、3-ジフルオルクロルメトキシ-4-クロル-ベンゾイルフルオリドが形成される。

これらの反応は、下記反応式で表わすことができる：

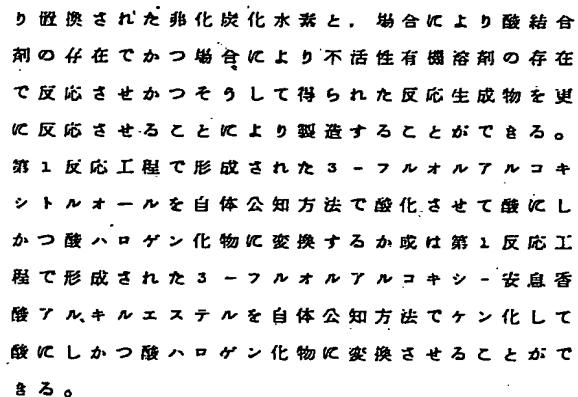
(50)



一般に、反応のためには4-クロル-3-トリクロルメトキシベンゾイルクロリドに対して1~200、有利には5~20モル%の過剰のアンチモントリフルオリドを使用する。アンチモン(V)塩の量は、同様に出発物質として使用されるベンゾイルハロゲン化物に対して1~15、有利には5~10モル%である。

出发物質として使用される酸ハロゲン化物を60～150℃。有利には90～130℃の範囲の温度で予め装入したハロゲン化剤に調量しつつ同時に生成する低沸点のフルオルアルコキシベンゾイルフルオリドを減圧下に取出すのが有利である。このようにして、発熱反応を良好に調節することができ、かつ最終生成物はより高い純度でかつより高い收

(51)



この反応工程は、下記反応式で表わすことができる：

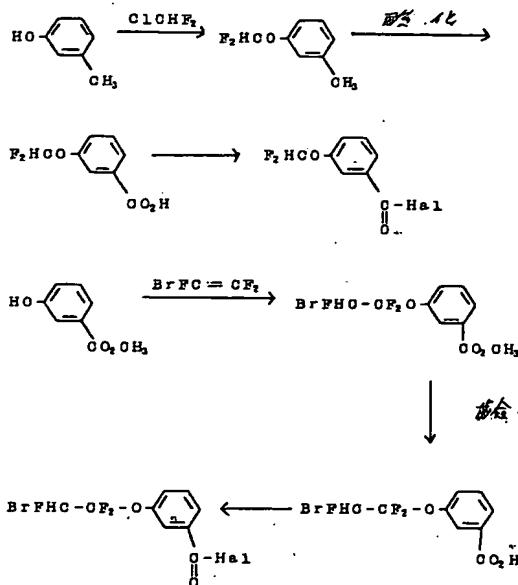
(53)

特開昭55-141476(14)
半で生成する。しかしながら、反応を不連続的で
実施しつつ酸ハロゲン化物を90℃で10～60分内
で加えてもよい。引続き、10～60分間100～
140℃で後攪拌しつつ蒸溜によつて後処理する。

ハロゲン原子交換は、弗化水素を用いて実施することができる。この際には 70 ~ 140 °C、有利には 90 ~ 110 °C の範囲の反応温度を使用する。酸ハロゲン化物に、オートクレーブ中で 300 ~ 700 モル%、有利には 350 ~ 400 モル% 過剰の弗化水素を加える。次いで、反応混合物を 1 ~ 8 時間、有利には 2 ~ 4 時間攪拌する。放圧後、前述と同様に後処理する。

式中の R¹ がジフルオルメチル基、テトラフルオルエチル基、2-ブロム-1. 1. 2-トリフルオルエチル基又は 1. 1. 2. 3. 3. 3-ヘキサフルオルプロビル基を表わし、R² が水素原子を表わしかつ Hal が塩素原子又は弗素原子を表わす V 式の化合物は、m-クレゾール又はアルキル基中に 1 ~ 4 個の炭素原子を有する 3-ヒドロキシ安息香酸アルキルエステルを反応性の、場合によ

{ 52 }



適當な沸化炭化水素は、クロルジフルオルメタン、ブロムジフルオルメタン、ブロムトリフルオルエタン、クロルトリフルオルエタン、テトラフ

(54)

ルオルエタン、ヘキサフルオルプロパンである。

不活性溶剤としては、アルカリ金属水酸化物、-炭酸水素塩、-炭酸塩を使用することができる。特に適当なものは、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムである。

■-クレゾールを出発物質として使用し、弗化炭化水素を■-クレゾールに対して1～70モル%、有利には20～40モル%過剰量で、温度30～90°C、有利には60～70°Cで有利には水と混和可能な不活性有機溶剤及び水中のクレゾールと酸受容体の混合物に、ドライ・アイスで冷却される冷却器が極く僅かな温流を示すように調整する。酸結合剤の量は、使用される■-クレゾールに対して1～600モル%、有利には200～500モル%である。有機溶剤と水との容量部比率が1:3～3:1、有利には1:1の有機溶剤と水の混合物を、予め装入した■-クレゾールに対して200～1000重量%、有利には400～600重量%の量で使用する。反応時間は、30分～20時間、有利には4～

12時間である。

後処理のためには、反応混合物を2倍量の水で稀釈しつつ中性生成物を常法で、例えばジエチルエーテルを用いる抽出によって抽出する。乾燥及び濃縮後、フルオルアルコキシ置換されたトルオール誘導体が得られ、該誘導体を公知方法で、例えば1～50モル%、有利には20～30モル%過剰で過マンガン酸カリウムを使用して相応する酸に酸化する(Fieser & Fieser " Reagents for Organic Synthesis " 第944頁、John Wiley and Sons社、ニューヨーク在、1957年出版参照)。上記酸を常法で、例えば塩化チオニルと反応させることによつて酸ハロゲン化物に変換させる(Houben - Weyl, " Methoden der organischen Chemie " 第8巻、第463頁以降、第4版、Georg - Thieme出版社、シュトゥットガルト在、1952年出版参照)。

3-ヒドロキシ安息香酸アルキルエステルから出発する場合には、有利には安息香酸アルキルエステルに対して1～60モル%、有利には20～50

(55)

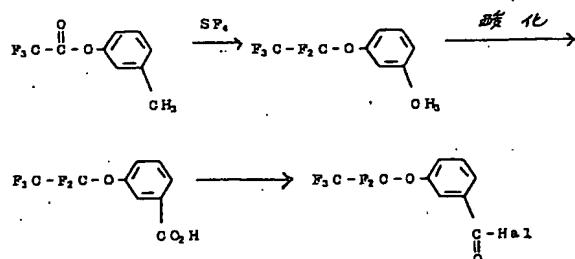
(56)

モル%過剰の弗化炭化水素を、30～90°C、有利には40～60°Cの範囲の温度で不活性有機溶剤中の3-ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル及び酸結合剤の混合物に加える。酸受容体の量は、安息香酸の量に対して10～100モル%、有利には20～60モル%である。溶剤は、予め装入した3-ヒドロキシ安息香酸に対して50～500重量%、有利には100～200重量%の量で使用する。この反応時間は、1～20時間、有利には8～14時間である。後処理は、前述と同様に実施する：この際得られるフルオルアルコキシ安息香酸エ斯特ルを稀釈したアルカリ中で、溶液が得られるまで加熱する。引続き、酸を酸性化することにより沈殿させ、乾燥しつつ前記と同様にして酸ハロゲン化物に変換させる。

式中のR¹がベンタフルオルエチル基を表わし、R²が水素原子を表わしつつHalが弗素原子又は塩基原子を表わす3-フルオルアルコキシベンゾイルハロゲン化物は、3-トリフルオルアセトキシトルオール又はアルキル基中に1～4個の炭素原

子を有する3-トリフルオルアセトキシ-安息香酸アルキルエステルを四弗化硫黄と反応させかつ生成する3-ベンタフルオルオエトキシトルオールを酸化して酸にするか又は生成する3-ベンタフルオルエトキシ-安息香酸アルキルエ斯特ルをケン化して酸にし、引続き酸ハロゲン化物に変換することによつて得ることができる。

この反応は、3-トリフルオルアセトキシトルオールの例については下記反応式によつて表わされる：



この操作法では、3-トリフルオルアセトキシトルオール又は3-トリフルオルアセトキシ-

(57)

(58)

安息香酸アルキルエステルと、四弗化磁鐵との反応は 10 ~ 80 °C。有利には 20 ~ 40 °C の温度で実施する (" J. Org. Chem. USSR " 11, 第 1663 頁 (1975 年))。有利には 弗化水素を 3 - トリフルオルアセトキシ - トルオール又は - 安息香酸アルキルエステルに対して 200 ~ 1500 モル %。有利には 600 ~ 1000 モル % の量で反応促進剤として加える。四弗化磁鐵は、3 - トリフルオルアセトキシ - トルオール又は - 安息香酸アルキルエステルの量に対して 150 ~ 300 モル %。有利には 180 ~ 200 モル % の過剰量で使用する。反応時間は 2 ~ 20 時間。有利には 10 ~ 16 時間である。後処理のために反応混合物を不活性溶剤、例えばジエチルエーテル内に回収しつつ水及び稀釈したアルカリで抽出する。引続後、 m - クレゾール又は 3 - ヒドロキシ - 安息香酸アルキルエステルから出発する操作法と同様に酸化しつつハロゲン化するか又はケン化しつつハロゲン化する。

4H - 3. 1 - ベンゾオキサン - 4 - オンのための前駆物質として、 m 又は V 式のカルボン酸ハ

(59)

= 1.5350 。

II. 3 - クロルジフルオルメトキシ - 4 - クロルベンゾイルフルオリド

弗化水素 15 重量部を、3 - トリクロルメトキシ - 4 - クロルベンゾイルクロリド 64.6 重量部を入れたオートクレーブ内で総合させる。次いで、反応混合物を 95 °C で 3 時間攪拌する。放圧及び蒸溜後、沸点 88 ~ 90 °C / 13 ミリバールを有する 3 - クロルジフルオルメトキシ - 4 - クロルベンゾイルフルオリド 46.2 重量部 (収率 : 理論値の 85 %) が得られる。

II. 3 - トリフルオルメトキシ - 4 - クロルベンゾイルフルオリド

3 - トリクロルメトキシ - 4 - クロルベンゾイルクロリド 30.8 重量部を、上記 1 と同様に 90 °C / 35 ミリバールで攪拌下に 3 分間以内で三弗化アンチモン 35.7 重量部と五塩化アンチモン 1 重量部の混合物中に導入する。次いで、同時に蒸溜下に 140 °C / 39 ミリバールで 20 分間攪拌する。引続後蒸溜して、沸点 96 ~ 103 °C / 39 ミリバ

特開昭 55-141476(16)
ロゲン化物は次のようにして製造することができます：

I. 3 - クロルジフルオルメトキシ - 4 - クロルベンゾイルフルオリド

3 - メトキシ - 4 - クロルベンゾイルクロリド 86 重量部と五塩化錫 5 重量部の混合物を、195 ~ 205 °C 7 時間に亘って塩素化する。この際に沸点 92 ~ 96 °C / 0.13 ミリバールを有する 3 - トリクロルメトキシ - 4 - クロルベンゾイルクロリド 112 重量部が得られる。

3 - トリクロルメトキシ - 4 - クロルベンゾイルクロリド 69 重量部を 90 ~ 95 °C でかつ圧力 15 ミリバールで攪拌下に 4 分以内で蒸溜ブリッジを備えたフラスコ内の三弗化アンチモル 60 重量部中に導入する。反応混合物を 110 ~ 130 °C / 20 ミリバールで 20 分間攪拌する。この際進行する 3 - クロルジフルオルメトキシ - 4 - クロルベンゾイルクロリドを、88 ~ 90 °C / 13 ミリバールで再度蒸溜する。この際に 55 重量部の収量 (収率 : 理論値の 95 %) が得られる : n_{D}^{22}

(60)

ルを有する 3 - トリフルオルメトキシ - 4 - クロル - ベンゾイルフルオリド 22.1 重量部 (収率 : 理論値の 91 %) が得られる。

IV. 3 - ジフルオルメトキシベンゾイルクロリド

クロルジフルオルメタン 260 重量部を、67 ~ 70 °C で攪拌下に 10 時間以内で m - クレゾール 221 重量部、水酸化ナトリウム 412 重量部、1, 4 - ヒオキサン 600 容量部及び水 500 容量部の混合物中に導入する。68 °C で 45 分間攪拌した後、反応混合物を冷却し、水 1000 容量部で稀釈しつつジエチルエーテル 200 容量部で 4 回抽出する。乾燥、減圧下での濃縮及び蒸溜後、沸点 64 ~ 67 °C / 24.7 ミリバールを有する 3 - トリルジフルオルメチルエーテル 209 重量部 (収率 : 理論値の 64.5 %) が得られる。

3 - トリルジフルオルメチルエーテル 100 重量部、硫酸マグネシウム 162 重量部、過マンガン酸カリウム 282 重量部及び水 3800 容量部の混合物を 50 ~ 60 °C で 2 時間かつ還流下に 5 時間攪拌する。エタノールで過剰の過マンガン酸塩

(61)

(62)

を除去した後、溶液をなお熱時に吸引過過し、次いで濾液を酸性化する。析出した沈殿物を塩化メチレン中で回収しあつ乾燥する。この減圧下で濃縮した後、融点 85 ~ 87 °C を有する 3-ジフルオルメトキシ安息香酸 62 重錠部（收率：理論値の 69 %）が得られる。

こうして得られた 3-ジフルオルメトキシ-安息香酸は、塩化チオニルを用いて常法で $n_D^{25} = 1.5083$ を有する 3-ジフルオルメトキシベンゾイルクロリドに変換することができる：この收率は定量的である。

V. 3-(2'-ブロム-1', 1', 2'-トリフルオルメトキシ)-ベンゾイルクロリド

クロルトリフルオルエタン 72.3 重錠部を、45 ~ 52 °C で搅拌下に 10 時間に亘つてアセトン 50 重錠部中の 3-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル 45.6 重錠部及び水酸化カリウム粉末 9.5 重錠部の混合物中に導入する。減圧下に回転蒸発器で濃縮した後、反応混合物を塩化メチレン中に回収し、炭酸水素ナトリウム溶液で抽出し、乾

(63)

チルエステル ($n_D^{25} = 1.4491$) が理論値の 84.6 % の收率で、相應する酸（融点：75 ~ 79 °C）が理論値の 86 % の收率でかつ 3-(1', 1', 2', 3', 3'-ヘキサフルオルプロボキシ)-安息香酸クロリド（沸点=72 °C / 0.13 ミリバール）が理論値の 68 % の收率で得られる。

VI. 3-(1', 1', 2', 2'-テトラフルオルエトキシ)-ベンゾイルクロリド

塩化チオニル 203 重錠部及びビリジン 1 滴を、1, 2-ジクロルエタン 900 容量部中の 3-(1', 1', 2', 2'-テトラフルオルエトキシ)-安息香酸 352 重錠部の混合物に加える。温流下に 4 時間搅拌しあつ減圧下で濃縮した後、 $n_D^{25} = 1.4660$ を有する 3-(1', 1', 2', 2'-テトラフルオルエトキシ)-ベンゾイルクロリド 359 重錠部（收率：理論値の 95 %）が得られる。この IR-スペクトルは、 $\sim 1770, 1748 \text{ cm}^{-1}$ で $\text{O}=\text{O}$ 带を、 $1225, 1190, 1125 \text{ cm}^{-1}$ でフルオル-アルコキシ帶を示す。

VII. 3-ベンタフルオルエトキシ-ベンゾイルクロ

特開昭 55-141476(17)
燥しあつ濃縮する。 $n_D^{25} = 1.4850$ を有する 3-(2'-ブロム-1', 1', 2'-トリフルオルエトキシ)-安息香酸メチルエステルが理論値の 68 % の收率で得られる。

3-(2'-ブロム-1', 1', 2'-トリフルオルエトキシ)-安息香酸メチルエステルは、理論値の 98 % の收率で融点 88 ~ 90 °C を有する 3-(2'-ブロム-1', 1', 2'-トリフルオルエトキシ)-安息香酸にケン化しあつ塩化チオニルと常法で反応させることにより 3-(2'-ブロモ-1', 1', 2'-トリフルオルエトキシ)-ベンゾイルクロリドに変換させることができる：沸点 84 ~ 85 °C / 0.01 ミリバール； $n_D^{23} = 1.5090$ ；收率：理論値の 76.4 %。

VIII. 3-(1', 1', 2', 3', 3'-ヘキサフルオルプロボキシ)-安息香酸クロリド

前記 V に類似して、3-ヒドロキシ-安息香酸メチルエステル及びヘキサフルオルプロボンから出発すると、3-(1', 1', 2', 3', 3'-ヘキサフルオルプロボキシ)-安息香酸メ

(64)

リド

3-ベンタフルオルエトキシトルオール (J. Org. Chem. USSR 11, 1663, (1975)) 90 重錠部を水 3000 容量部中の過マンガン酸カリウム 182 重錠部及び硫酸マグネシウム 103 重錠部の混合物中に導入する。次いで、温流下に 20 時間搅拌する。エタノールで脱色した後、析出する滑石を吸引過別する。濾液から、塩酸で酸性化し、吸引過過し、洗浄しあつ乾燥することにより、融点 131 ~ 134 °C を有する 3-ベンタフルオルエトキシ安息香酸 62 重錠部（收率：理論値の 61 %）が得られる。

こうして得られた融 12 重錠部、1, 2-ジクロルエタン 100 容量部、塩化チオニル 6.7 重錠部及びビリジン 1 滴を加える。温流下に 3 時間搅拌しあつ減圧下で濃縮した後、 $n_D^{25} = 1.4371$ を有する 3-ベンタフルオルエトキシベンゾイルクロリド 11 重錠部（收率：理論値の 85.5 %）が得られる。

IX. 3-クロル-4-クロルジフルオルメトキシベンゾイルフルオリド

(65)

(66)

3-クロル-4-メトキシ安息香酸を、塩化チオニルを用いて常法で沸点: 106°C/0.13ミリバール及び融点: 45~50°Cを有する3-クロル-4-メトキシベンゾイルクロリドに変換させる。

3-クロル-4-メトキシベンゾイルクロリド166重量部と五塩化磷10重量部の混合物を195~205°Cで7時間で塩素化することにより、沸点114°C/0.13ミリバール及び $n_D^{25}=1.5780$ を有する3-クロル-4-トリクロルメトキシベンゾイルクロリド208重量部が得られる。

3-クロル-4-トリクロルメトキシベンゾイルクロリド105重量部を搅拌下に90°Cで5分間以内で三弗化アンチモン92重量部に投入し、次いで110~120°Cで15分間搅拌する。減圧下に蒸留することにより、沸点96~105°C/13ミリバール及び $n_D^{22}=1.5185$ を有する3-クロル-4-クロルジフルオルメトキシベンゾイルフルオリド39.5重量部が得られる。

X. 3-クロル-4-トリフルオルメトキシベンゾ

イルフルオリド

3-クロル-4-トリクロルメトキシベンゾイルクロリド64重量部を搅拌下に90°Cで6分間以内で五塩化アンチモン1.1重量部及び三弗化アンチモン70重量部の混合物に投入する。反応混合物を20分間190°Cで搅拌し、次いで減圧下に蒸留する。この際 $n_D^{25}=1.4649$ を有する3-クロル-4-トリフルオルメトキシベンゾイルフルオリド25重量部が得られる。

XI. 3-(1', 1', 2'-トリフルオル-2'-クロルエトキシ)-ベンゾイルクロリド

クロルトリフルオルエチレン52.4重量部を、還流下に45~52°Cで10時間に亘ってアセトン50重量部中の3-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル46.5重量部及び水酸化カリウム粉末9.5重量部の混合物に投入する。減圧下に回転蒸発器で濃縮した後、反応混合物を塩化メチレン中に回収し、炭酸水素ナトリウム溶液で抽出し、乾燥しつつ濃縮する。この際 $n_D^{25}=1.4710$ を有する3-(1', 1', 2'-トリフルオル-2'-

(67)

クロルエトキシ)-安息香酸メチルエステル69.5重量部が得られる。

3-(1', 1', 2'-トリフルオル-2'-クロルエトキシ)-安息香酸メチルエステル40重量部を、水100重量部及びテトラヒドロフラン5重量部中の水酸化カリウム8.4重量部の混合物中に95°Cで15分間搅拌する。生成した溶液を過塩酸で酸性化し、析出した沈殿物を吸引濾別しつつ乾燥する；この際に、融点79~85°Cを有する3-(1', 1', 2'-トリフルオル-2'-クロルエトキシ)-安息香酸35重量部が単離される。

3-(1', 1', 2'-トリフルオル-2'-クロルエトキシ)-安息香酸35重量部を塩化チオニル20.2重量部及び触媒としてのビリジン0.2重量部を用いて常に3-(1', 1', 2'-トリフルオル-2'-クロルエトキシ)-ベンゾイルクロリド($n_D^{22}=1.4900$, IR: $\nu = 0.1760, 1742 \text{ cm}^{-1}$)に変換する；收量: 34重量部、理論値の92%に相当。

(68)

XII. 3, 4-ジフルオルベンゾイルクロリド

3, 4-ジフルオル安息香酸-(J. Org. Chem. 27, 2923 (1962)) 36重量部を、塩化チオニル59.5重量部及びビリジン0.2重量部を用いて常法で相応する酸(沸点: 63~66°C/90ミリバール, IR: $\nu = 0.1752 \text{ cm}^{-1}$)に変換する；收量: 3, 4-ジフルオルベンゾイルクロリド25重量部。

XIII. 3-クロル-4-フルオルベンゾイルクロリド

3-クロル-4-フルオル安息香酸(J. Chem. Soc. 1693, 2784) 100重量部を、塩化チオニル83.3重量部及びビリジン0.2重量部を用いて常法で相応する酸塩化物に変換する；收量: 沸点45~47°C/0.13ミリバールを有する3-クロル-4-フルオルベンゾイルクロリド63.1重量部。

次に、実施例で若干の4H-3, 1-ベンゾオキサジン誘導体の製造例を説明する。実施例中の重量部と容積部はキログラムとリットルの関係にある。

(69)

(70)

る。

*実施例 1

2 - (m - メトキシカルバモイルフェニル) - 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オンの製造
3 - ニトロベンゾイルクロリドとアントラニル酸を自体公知方法で反応させて融点 242 ~ 247°C の 3 - ニトロベンゾイルアントラニル酸にする (J. Am. Chem. Soc. 33 , 952 (1911)) 。

こうして得られたアミド 56 重量部を、無水エタノール 400 容量部と、ラボーニツケル 15 重量部の混合物中で圧力 100 バール下で 60°C で 3 時間水素化する。反応生成物を吸引濾過し、エタノールで洗浄しつつ減圧下に濃縮する。次いで、その残分を 3 ルカセイソーダ溶液中に回収し、エーテルで 1 回抽出しつつ稀塩酸中に攪拌混入する。吸引濾過及び乾燥後、3 - アミノベンゾイルアントラニル酸 (融点 : 26°C 分解) で単離される。

こうして得られた酸 41 重量部及びトリエチルアミン 17.1 重量部を、1 , 2 - ジクロルエタン 700 容量部中に溶解しつつ滴下ロートを介してクロル

(71)

重量部の混合物中で圧力 20 バール下で 50°C で 10 時間水素化する。この反応混合物を吸引濾過して触媒を除去し、減圧下に濃縮し、引続き 1 n - カセイソーダ溶液 50 容量部と一緒に攪拌し、水で洗浄しつつ乾燥する。それによつて融点 150 ~ 154°C を有する 2 - (m - アミノフェニル) - 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オンが得られる。

2 - (m - アミノフェニル) - 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン 40 重量部をクロルベンゾール 300 容量部中に懸濁させ、塩化水素で飽和させ、次いで 110°C で 4 時間ホスケンで処理する。清澄な溶液を減圧下に濃縮し、引続き残分をエーテル及び石油エーテルで洗浄する。それによつて融点 115 ~ 121°C を有する 2 - (m - イソシアネートフェニル) - 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン 39 重量部が得られる。

無水エタノール 2.4 重量部及び触媒としてのトリエチルアミン 1 滴を、25°C で攪拌しながら 1 , 2 - ジクロルエタン 150 容量部中の 2 - (m - イソシアネートフェニル) - 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン 39 重量部と一
緒に攪拌し、12 時間攪拌した後、析出する沈殿物を吸引濾過し、水で洗浄しつつ乾燥する。それによつて融点 216 ~ 220°C を有する m - メトキシカルバモイル - ベンゾイルアントラニル酸が単離される。

特開昭 55 - 141476 (19)
m - メトキシカルバモイル - ベンゾイルアントラニル酸 16.1 重量部と 25°C で攪拌しながら一緒にする。12 時間攪拌した後、析出する沈殿物を吸引濾過し、水で洗浄しつつ乾燥する。それによつて融点 216 ~ 220°C を有する m - メトキシカルバモイル - ベンゾイルアントラニル酸が単離される。

こうして得られた化合物 16 重量部を、無水酢酸 130 容量部と一緒に攪拌しながら 1 時間還流下に加熱する。冷却後、沈殿物を吸引濾過し、エーテルで洗浄しつつ乾燥する。それによつて融点 223 ~ 226°C を有する 2 - (m - メトキシカルバモイルフェニル) - 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン 13 重量部 (収率 : 理論値の 88%) が得られる。

実施例 2

2 - (m - エトキシカルバモイルフェニル) - 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オンの製造
2 - (m - ニトロフェニル) - 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン 21 重量部を、1 , 4 - ジオキサン 160 容量部と木炭上の 5% パラジウム 2.5

(72)

ジン - 4 - オン 13.2 重量部の溶液に加える。この反応混合物を 50°C で 2 時間攪拌し、次いで冷却しつつ吸引濾過する。エーテル及び石油エーテルで洗浄した後、2 - (m - エトキシカルバモイルフェニル) - 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オンが融点 179 ~ 183°C を有する無色の結晶の形で得られる : 収率 : 105 重量部、理論値の 68% に相当。

実施例 3

2 - (m - 1' , 1' , 2' , 2' - テトラフルオルエトキシ - フェニル) - 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オンの製造

塩化チオニル 39.4 重量部を、1 , 2 - ジクロルエタン 500 容量部中の m - (1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオルエトキシ) - 安息香酸 65 重量部の懸濁液に加えかつ攪拌下に 3 時間還流下に加熱する。減圧下で濃縮しつつ僅かに再析出した出発物質の吸引濾過後、m - (1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオルエトキシ) - ベンゾイルクロリドが黄色の油状物として得られる。この IR - スペクトルは、

(73)

(74)

＝0 帯を 1770 , 1748 cm^{-1} で、フルオルアルコキシ帶を 1225 , 1190 , 1125 cm^{-1} で示す。

$m - (1, 1, 2, 2 - \text{テトラフルオルエトキシ}) - \text{ベンゾイルクロリド} 25.7$ 重錠部及びトリエチルアミン 10.1 重錠部を、攪拌下に 2 つの供給導管を介して 15 分以内で $1, 2 - \text{ジクロルエタン} 300$ 容量部中のアントラニル酸 13.7 重錠部の混合物に加えかつ室温で 12 時間攪拌する。反応混合物を 0.5 N 塩酸及び水で抽出し、硫酸マグネシウム上で乾燥しつつ次いで減圧下に濃縮する。 0.5 N 塩酸中で磨碎し、吸引濾過しつつ水で洗浄した後、融点 $159 \sim 163 \text{ }^{\circ}\text{C}$ を有する $m - (1, 1, 2, 2 - \text{テトラフルオルエトキシ}) - \text{ベンゾイルアントラニル酸}$ が得られる。

こうして得られた生成物 21 重錠部を、無水酢酸 200 容量部を用いて攪拌下に 3 時間で堿化させる。この反応混合物を減圧下に濃縮し、堿化メチレン中に回収しつつ中性の酸化アルミニウムを介してクロマトグラフィー処理する。濃縮後、融点 $85 \sim 98 \text{ }^{\circ}\text{C}$ を有する $2 - (m - 1', 1', 2', 2' - \text{テトラ}$

特開昭 55-141476(20)
 $m - \text{エトキシフエニル} 1 - 3, 1 - \text{ベンゾオキサジン} - 4 - \text{オン} 16$ 重錠部が得られる。

実施例 4

$2 - (m - \text{ジフルオルメトキシフエニル}) - 3, 1 - \text{ベンゾオキサジン} - 4 - \text{オン}$ の製造

クロルジフルオルメタン 260 部を 1.5 時間以内で攪拌下に $67 \sim 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で $m - \text{グレゾール} 221$ 重錠部、水酸化ナトリウム 412 重錠部、 $1, 4 - \text{ジオキサン} 600$ 容量部及び水 500 容量部の混合物中に導入する。 $68 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で 45 分間攪拌した後、反応混合物を冷却し、水 1000 容量部で稀釈しつつエーテル 200 容量部で 4 回抽出する。乾燥し、減圧下に濃縮しつつ蒸溜した後、沸点 $64 \sim 67 \text{ }^{\circ}\text{C} / 24.7$ ミリバールを有する $m - \text{トリルジフルオルメチルエーテル} 172$ 重錠部が得られる。

$m - \text{トリルジフルオルメチルエーテル} 47.4$ 重錠部、硫酸マグネシウム 77 重錠部、過マンガン酸カリウム 134.3 重錠部及び水 1900 容量部の混合物を $50 \sim 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で 3 時間及び $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で 2 時間攪拌する。過剰の過マンガン酸塩をエタノールで除去した後、

(75)

(76)

溶液をなお熱時に酸性化しつつ次いで濁液を酸性化する。析出する沈殿物を堿化メチレン中に回収しつつ乾燥する。それによつて、減圧下で濃縮した後、融点 $85 \sim 87 \text{ }^{\circ}\text{C}$ を有する $3 - \text{ジフルオルメトキシ安息香酸}$ が得られる。

こうして得られた $3 - \text{ジフルオルメトキシ安息香酸}$ を、堿化チオニルを用いて常法で $n_D^{25} = 1.5083$ を有する $3 - \text{ジフルオルメトキシベンゾイルクロリド}$ に変換することができる。

$3 - \text{ジフルオルメトキシベンゾイルクロリド} 25$ 重錠部及びトリエチルアミン 12.2 重錠部を、2 つの供給導管を介して $25 \sim 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で攪拌しながら $1, 2 - \text{ジクロルエタン} 360$ 重錠部中のアントラニル酸 16.6 重錠部の混合物に 15 分以内で加える。 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で 2 時間攪拌した後、反応混合物を 0.5 N 塩酸及び水で抽出する。引続き、有機相を 0.5 N カセイソーダ溶液で抽出し、乾燥しつつ中性の酸化アルミニウムを介してクロマトグラフィー処理する。この際に、融点 $84 \sim 87 \text{ }^{\circ}\text{C}$ を有する $2 - (3' - \text{ジフルオルメトキシフエニル}) - 3, 1 - \text{ベンゾオキサジン} 12$ 重錠部(理論値の 71% に相当)が得られる。

実施例 5

$2 - (m - \text{トリフルオルメチルフルフイニルフエニル}) - 3, 1 - \text{ベンゾオキサジン} - 4 - \text{オン}$ の製造

堿化メチレン 150 部中の $m - \text{クロル過安息香酸} 8.85$ 重錠部を、堿化メチレン 130 部中の $2 - (m - \text{トリフルオルメチルメルカプトフエニル}) - 3, 1 - \text{ベンゾオキサジン} - 4 - \text{オン} 16.2$ 部の混

(77)

(78)

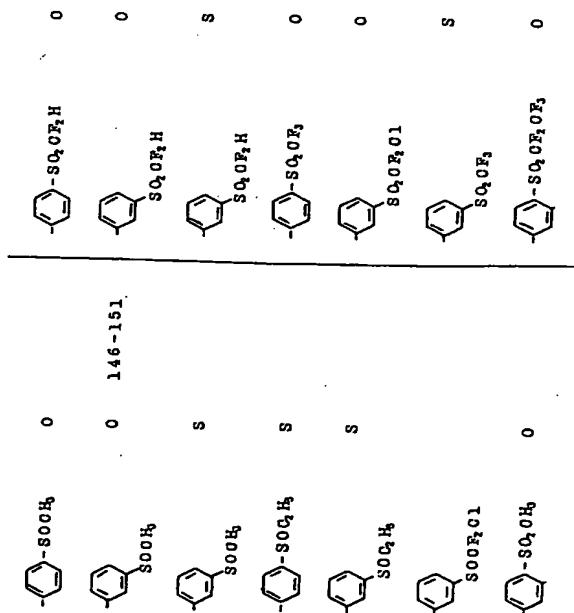
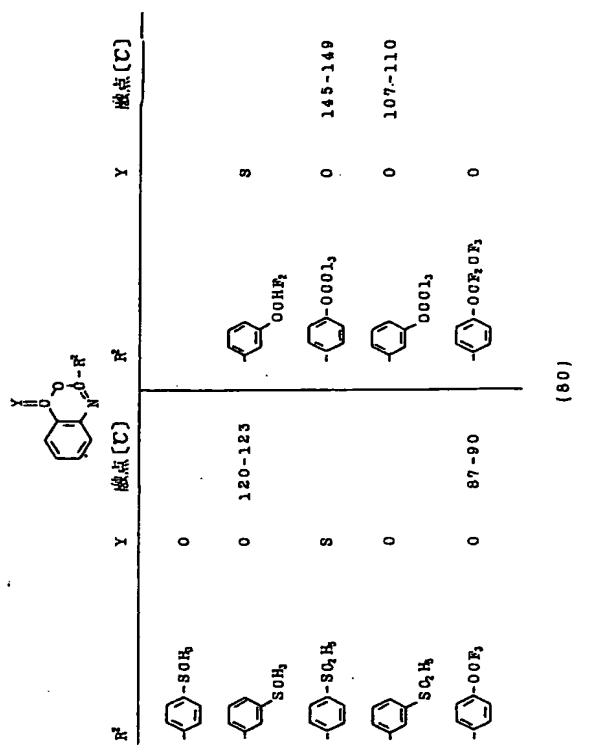
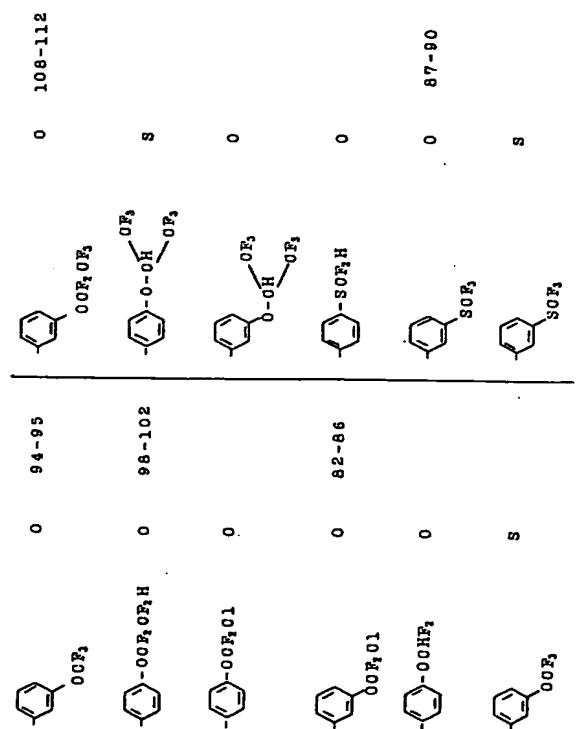
化合物中に装入する。次いで、22時間後攪拌する。析出する沈殿物を塩化メチレン 100 部を加えることによつて溶液にしかつ 0.3 n カセイソーダ溶液で 2 回及び水で抽出する。硫酸マグネシウム上で乾燥し酸アルミニウムを介してクロマトグラフィー処理することにより、融点 106 ~ 108 ℃ の 2 - (エトトリフルオルメチルスルフィニル - フエニル) - 3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オンが得られる。

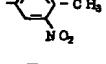
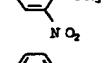
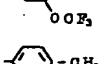
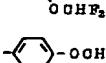
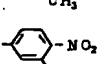
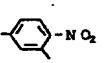
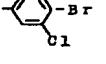
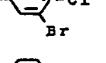
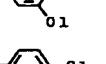
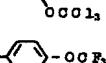
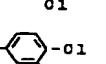
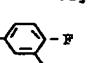
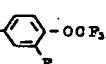
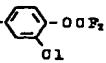
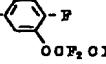
范例 6

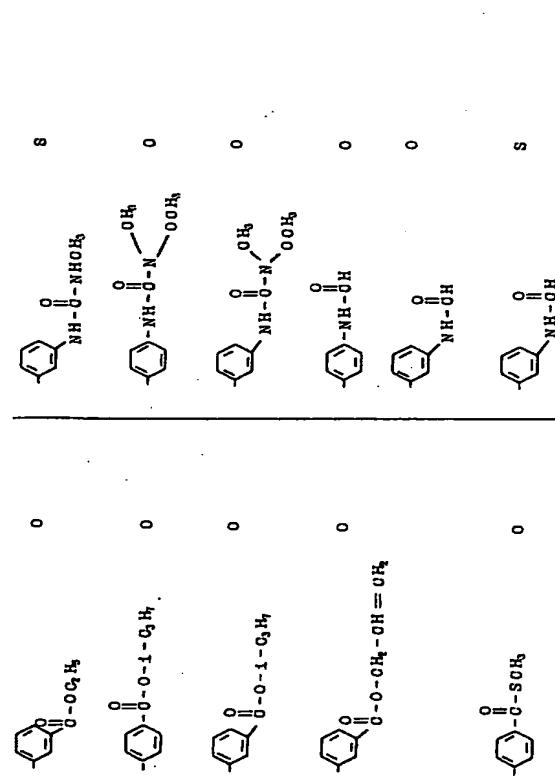
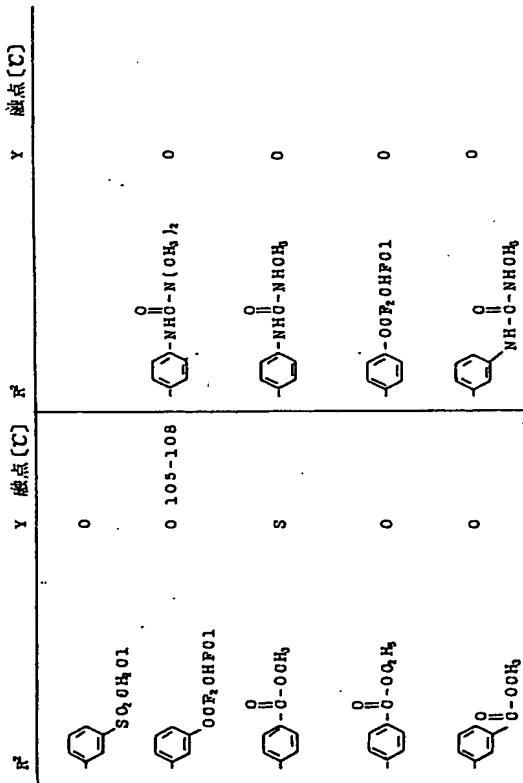
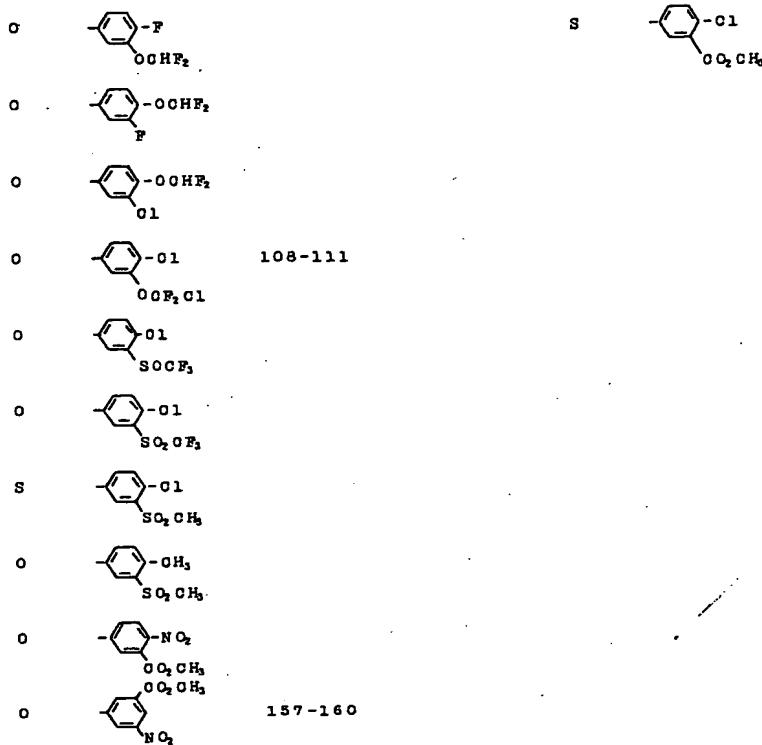
2 - (m - トリフルオルメチルスルホニル - フ
エニル) - 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン
の製造

実施例5 記載と同様に操作し、但しヨークロル
過安息香酸 17.3 部から出発すると、融点 96 ~
102 ℃を有する 2-(エトロトリフルオルメチルス
ルホニル-フェニル)-3,1-ベンゾゾオキサジ
ン-4-オン 12部が単離される。

相応する方法に基き、下記 1 式の 4H-3, 1-
ベンゾオキサジン誘導体を製造することができる：

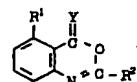


Y	R ²	融点[℃]
0		130-134
0		
S		
0		170-173
0		
0		
0		
0		155-158
0		
(84)		
0		177-180
0		
0		
0		
0		149-153
0		
0		188-191
0		
S		
0		
(85)		
(86)		



	0		0 88-91
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0 86-89
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0
	0		0

0 153-157		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205		0		0		0		0		0
0 202-205	<img alt="Chemical structure of 2-nitroimidazole-1,2-dioxide-1,2-d									

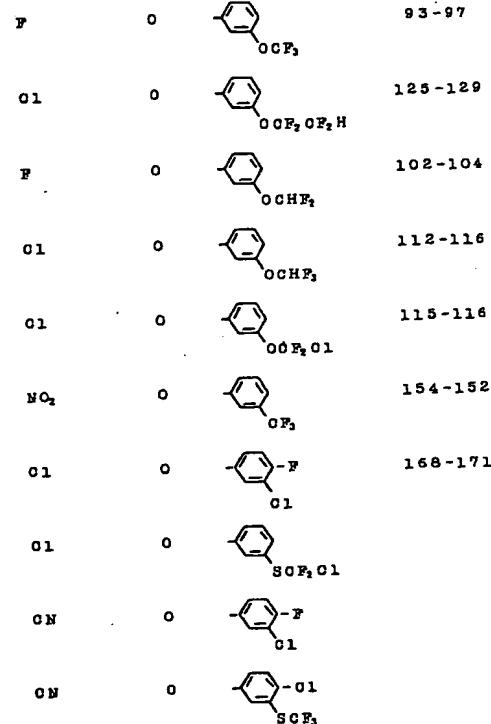
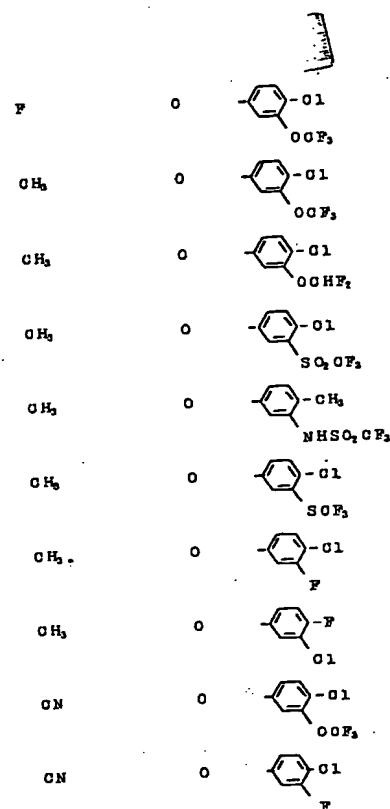


R ¹	Y	R ²	熔点 [℃]
Br	O	C ₆ H ₅	
SCN	O	C ₆ H ₅	
CN	O	C ₆ H ₅	
Cl	O	C ₆ H ₅	153-155
Cl	S	C ₆ H ₅	
F	O	C ₆ H ₅	157-161
COCl ₂	O	C ₆ H ₅	
OF ₃	O	C ₆ H ₅	
OB ₂	S	C ₆ H ₅	
Cl	O		124-128
		SCF ₃	
O C=O-N(C ₆ H ₅) ₂	O	C ₆ H ₅	
OCH ₃	O	C ₆ H ₅	
SOH ₃	O	C ₆ H ₅	
(100)			
Cl	S		
Cl	O		140-143
Cl	O		
Cl	O		205-208
Cl	O		
Cl	O		
Cl	O		
Cl	O		
Cl	O		

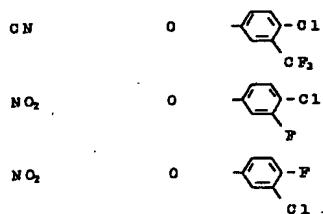
(101)

(102)

93-97



(103)



(104)

油、脂肪族、環状及び芳香族炭化水素例えはベンゾール、トルオール、キシロール、バラフィン、テトラヒドロナフタリン、アルキル置換ナフタリン又はその誘導体、例えはメタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノール、クロロロフオルム、四塩化炭素、シクロヘキサノール、シクロヘキサン、クロルベンゾール、イソフオロン等、強極性溶剤例えはジメチルフルオルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン及び水が使用される。

水性使用形は乳濁液濃縮物、ペースト又は湿润可能な粉末(噴射粉末)、油分散液より水の添加により製造される事ができる。乳濁液、ペースト又は油分散液を製造するためには、物質はそのまま又は油又は溶剤中に溶解して、湿润剤、接着剤、分散剤又は乳化剤により水中に均質に混合される事ができる。しかも有効物質、湿润剤、接着剤、分散剤又は乳化剤及び場合により溶剤又は油よりなる濃縮物を製造することもでき、これは水にて稀釈するのに適する。

本発明の物質は、例えは直接的に噴霧可能な溶液、粉末、懸濁液、更にまた高濃度の水性、油性又はその他の懸濁液又は分散液、エマルジョン、油性分散液、ペースト、ダスト剤、散布剤又は顆粒の形で噴霧、ミスト法、ダスト法、散布法又は注入法によつて適用することができる。適用形式は、完全に使用目的に基いて決定される；いすれの場合にも、本発明の有効物質の可能な限りの微細分が保証されるべきである。

直接噴霧可能な溶液、乳濁液、ペースト及び油分散液を製造するために、中位乃至高位の沸点の鉱油溶分例えは燈油又はディーゼル油、更にコルタール油等、並びに植物性又は動物性産出源の

(105)

(106)

表面活性物質としては次のものが挙げられる：リグニンスルфон酸、ナフタリンスルfonyl酸、フェノールスルfonyl酸のアルカリ塩、アルカリ土類塩、アンモニウム塩、アルキルアリールスルフォナート、アルキルスルファート、アルキルスルフォナート、ジオキシエチレンアルキルエーテル、エトキシル化ヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、エトキシル化ポリオキシプロピレン、ラウリルアルコールポリグリコールエーテルアセタール、ソルビットエステル、リグニン、亜硫酸廃液及びメチル纖維素。

粉末、微粒剤及び振りかけ剤は有効物質と固状担体物質とを混合又は一緒に粉碎することにより製造されることができる。

粒状体例えは被膜-、透膜-及び均質粒状体は、有効物質を固状担体物質に結合することにより製造されることができる。固状担体物質は例えば鉱物土例えはシリカゲル、珪酸、珪酸ゲル、珪酸塩、滑石、カオリン、アタクレ、石灰石、石灰、白垩、膠塊粒土、石灰質黄色粘土、粘土、白垩石、珪藻土、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウム、磨碎合成樹脂、肥料例えは硫酸アンモニウム、磷酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、尿素及び植物性生成物例えは穀物粉、樹皮、木材

(107)

及びクルミ殻粉、纖維素粉末及び他の固状担体物質である。

使用形は有効物質0.1乃至95重量%殊に0.5乃至90重量%を含有する。

製剤例は次の通りである。

I. 実施例1の化合物90重量部をヨーメチル-α-ピロリドン10重量部と混合する時は、極めて小さい滴の形にて使用するのに適する溶液が得られる。

II. 実施例2の化合物20重量部を、キシロール80重量部、エチレンオキシド8乃至10モルをオレイン酸-ヨーモノエタノールアミド1モルに附加せる附加生成物10重量部、ドデシルベンゾールスルfonylのカルシウム塩5重量部及びエチレンオキシド40モルをヒマシ油1モルに附加せる附加生成物5重量部より成れる混合物中に溶解する。この溶液を水100000重量部中に注入し且つ細分布することにより、有効物質0.02重量%を含有する水性分散液が得られる。

III. 実施例3の化合物20重量部を、シクロヘキサ

(108)

ノン40重量部、イソブタノール30重量部、エチレンオキシド2モルをイソオクチルフェノール1モルに附加せる附加生成物20重量部及びエチレンオキシド40モルをヒマシ油1モルに附加せる附加生成物10重量部より成れる混合物中に溶解する。この溶液を水100000重量部中に注入し且つ細分布することにより、有効物質0.02重量%を含有する水性分散液が得られる。

IV. 実施例4の化合物20重量部を、シクロヘキサン25重量部、沸点210乃至280℃の鉱油溶分65重量部及びエチレンオキシド40モルをヒマシ油1モルに附加せる附加生成物10重量部より成れる混合物中に溶解する。この溶液を水100000重量部中に注入し且つ細分布することにより、有効物質0.02重量%を含有する水性分散液が得られる。

V. 実施例5の化合物20重量部を、ジイソブチル-ナフタルン-オースルfonyl酸のナトリウム塩3重量部、亜硫酸廃液よりのリグニンスルfonyl酸のナトリウム塩17重量部及び粉末状珪藻ゲル60重量部と充分に混和し、且つハンマーミル中に於

(109)

(110)

て磨碎する。混和物を水 20000 重量部中に細分布することにより、有効物質 0.1 重量%を含有する噴霧液が得られる。

VI. 実施例 1 の化合物 3 重量部を細粒状カオリン 97 重量部と密に混和する。かくして有効物質 3 重量%を含有する噴霧剤が得られる。

VI. 実施例 2 の化合物 30 重量部を粉末状珪酸ゲル 92 重量部及びこの珪酸ゲルの表面上に吹きつけられたパラフィン油 8 重量部より成る混合物と密に混和する。かくして良好な附着性を有する有効物質の製剤が得られる。

IV. 実施例 3 の化合物 20 重量部をドデシルベンゾールスルフォン酸のカルシウム塩 2 重量部、脂肪アルコール-ポリグリコールエーテル 8 重量部、フェノールスルフォン酸-尿素-フォルムアルデヒド-結合物のナトリウム塩 2 重量部及びパラフィン系鉱油 68 重量部と密に混和する。安定な油状分散液が得られる。

有害植物の生成に対する I 式の 4H-3, 1-ベンゾオキサジン誘導体の種々の代表的物質の作用

効果を、温室実験によつて示す：

栽培容器としては、容積 300 cm³のプラスチック製植木ばちを使用し、栽培土としては腐植土約 1.5 %を有するローム砂を使用する。下記第 1 表記載に基いて試験植物の種を、種類別に分けて浅く播種するか、又は先に発芽した移植苗又は差し木を移植した。これらは、一般に発芽後処理の目的で 3~10 cm の高さになるまで生長させ、次いで処理した。有効物質は、分配剤としての水に懸濁させるか又は乳濁させて、微細分ノズルを用いて植物の新芽部分及び完全には植物によつておおわれていない土壌面に噴霧した。次いで、実験ばちを温室装置の種々の温度範囲に設置した。この際好温性種類のためには 20~30 °C かつ温帶性種類のためには 10~20 °C を有利に適用した。実験周期は 2~4 週間に亘つて延長した。この期間植物を育成しつつその個々の有効物質に対する反応を評価した。実験の評価は、0~100 のスケールで行なつた。この場合、0 は全く傷害が表われなかつたことを示し、100 は少なくとも地上の新芽部分

(111)

の完全な枯死を示す。

この実験で試験した植物の種類は、第 1 表に記載されている。

表に記載した比較実験から、I 式の 4H-3, 1-ベンゾオキサジン誘導体は公知の除草作用を有するベンゾオキサジンに比較して一連の栽培植物において有効な選択性を有する良好な除草作用によつて優れていることは明らかである。適用の鍵点は、耕作地並びに未耕作地における有害植物の生育後処理法にある。

栽培植物の有効物質に対する許容性が小さい場合、敏感な栽培植物の葉に可能な限り当らないようにして、一方その下で生長した有害植物の葉又は被われていない土壌面に適する (Post directed, lay-by) ように除草剤を噴霧器を用いて施す散布技術を適用することができる。

(112)

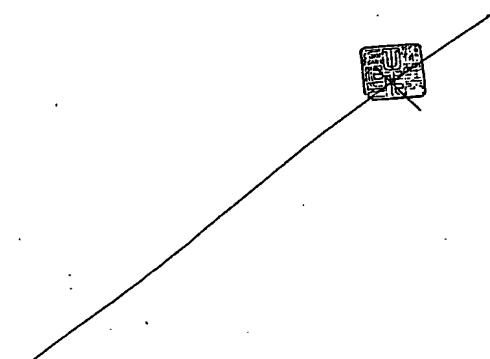
表 1 : 試験植物名

アカントスペルムム ヒスピダム (<i>Acanthospermum hispidum</i>)
アオビュ (<i>Amaranthus retroflexus</i>)
ナンキンマメ (<i>Arachys hypoleucus</i>)
オートムギ (<i>Avena sativa</i>)
フダンソウ (<i>Beta vulgaris</i>)
エビスグサ (<i>Cassia tora</i>)
ヤグルマギク属 (<i>Centaurea spp.</i>)
ホソバアカザ (<i>Chenopodium album</i>)
クリサンセマム セガタム (<i>Chrysanthemum segetum</i>)
シベリウス属 (<i>Cyperus spp.</i>)
ヨウシユチヨウセンシアガオ (<i>Datura stramonium</i>)
ヤブハギ (<i>Desmodium tortuosum</i>)
トウダイグサ (<i>Euphorbia geniculata</i>)
ダイズ (<i>Glycine max</i>)
チシマオドリコ属 (<i>Galeopsis spp.</i>)
木棉 (<i>Gossypium hirsutum</i>)
オオムギ (<i>Hordeum vulgare</i>)
カミルレ属 (<i>Matricaria spp.</i>)

(113)

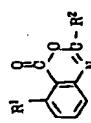
(114)

ゼニアオイ (*Malva neglecta*)
 ヤマアイ (*Mercurialis annua*)
 イネ (*Oryza sativa*)
 セスピニア エグザルタタ (*Sesbania exaltata*)
 イヌホオヅキ (*Solanum nigrum*)
 モロコシ (*Sorghum bicolor*)
 コムギ (*Triticum aestivum*)
 キサンチウム ベンシリバニカム (*Xanthium pensylvanicum*)
 トウモロコシ (*Zea mays*)



(115)

第3章 溫室内の發芽後処理法における落花生及びその他の栽培植物内の雑草の選択性駆除

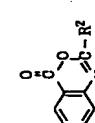


R¹ R² 〔*kg./ヘクタール〕ナギンタナメ ダイズイネ モロコシ トウモロコシ センニチ 試験植物における有害度 (%)*

		エチルアミドヘンジルアミド			
Cl	— 	1.0	0	0	0
H	— 	(公知)1.0	0	7	6

0 = 無害
100 = 植物枯死

第4章 湿室内の発芽後処理法における大豆栽培での影響の広



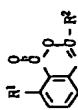
試験植物における有害度(%)
[kg/ヘクタール] ダイズがソニアガザヨウ/コショウ トウダイソウ イヌホウス
セントラル

	0.5	12	99	100	92	100	100
<chem>Sc(=O)(=O)c1ccc(cc1)C</chem>	0.5	8	70	100	99	100	100
<chem>Sc(=O)(=O)c1ccc(cc1)C(Cl)(Cl)C</chem>	0.5	21	89	87	17	97	90
(公知)	0.5						

0 = 無害, 100 = 植物枯死

次の植物の平均値から計算：ホリゾンバ、アカザ、シベリウス属、クリサンセマム、セガタム、ヨウシユチヨウセニアサガオ、カミルレ属、ヤマトイ、セスビニア、ツツジ属、イヌホオヅキ

表2 暖室内の発芽後處理法における新規化合物の選択的除草作用



R ¹	R ²	使用量 1.0t/ヘクタールにおける栽培植物 - 有病度 オオズキ イネ モロコシ コムギ	0.5t/ヘクタールにおける除草作用の指致
	H	0 0 2	17
	H	0 0 0	87
	H	0 0 0	10

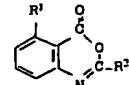
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

Substituent	Effect on rate of polymerization
H	0
NO ₂	0
OCH ₃	30
CH ₃	60

ORP₁

次の植物の平均値から計算: ホソバアカザ, シベリウス属, クリサンセマム, セガタム, ヨシチュヨウセナサガオ, カミミルレ属, ヤマトイ, エクザルタ属(イヌホオヅキセバニア)。

第6表 温室内での発芽後処理法における4H-3,1-ベンゾオキジン誘導体の選択性的除草作用



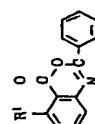
R^1	R^2	使用量 [kg./ヘクタール]	試験植物における有効度(%)	オムギ	コムギ	カリヤシセダム	カミル風	ヤマアヤシ
H		0.5	0	10	90			
		1.0	0	10	94			
H		0.5	0	20	30			
		1.0	0	23	40			
(公知)								

(120)

H		3.0	0	100
H		3.0	40	90
H		3.0	80	100
H		3.0	0	80

(121)

第7表 温室内での発芽後処理法におけるCerealia栽培における広葉類雜草の除草



R^1	R^2	使用量 [kg./ヘクタール]	試験植物における有効度(%)	オムギ	イネ	コムギ	ハシタガサ	クリヤシセダム	カミル風	ヤマアヤシ
P		1.0	0 0 90 100 99 98							
C1		1.0	0 6 7 40 50 75 58							
H (公知)		1.0	0 0 0 80 10 0 0							

0 = 無効
100 = 植物枯死

(122)

第8表 溫室での発芽後処理法における有害植物の選択性の試験

		R ¹	R ²	使用量 [kg/ヘクタール]	試験植物における有害度(%)			
					トウモロコシ	ホソバヤシ	カミツ	セニアオイ
		H	-0.050R ₃	0.5	0	100	100	100
		F	-0.050CP ₃ H	0.5	3	100	100	100
		Cl	-0.050 ₃	1.0	9	67	92	84
		H	-0.050CPHCl	0.5	0	99	100	98
						-	90	-
							95	

0 = 無害

100 = 植物枯死

第10表 溫室での発芽後処理法におけるサトウダイコン(フダンソウ)栽培における雑草の選択性の試験

R ¹	R ²	使用量 [kg/ヘクタール]	試験植物における有害度(%)		
			フダンソウ	ホソバヤシ	イヌホオヅキ
H		2.0	10	85	100
H		2.0	8	88	-
Cl		1.0	3	67	100
F		1.0	0	100	100
Cl		1.0	0	85	100

○ = 無害

100 = 植物枯死

第9表 溫室での発芽後処理法における綿花栽培における有害植物の選択性の試験

R ¹	R ²	使用量 [kg/ヘクタール]	試験植物における有害度(%)			
			木綿	アント	ホソバヤシ	セニアオイ
SO ₂ OR ₃		1.0	0	100	87	100
CP ₃ (公知)		1.0	43	100	97	80

0 = 無害

100 = 植物枯死

良好な相容性及び適用法の多様性を考慮して、本発明の除草剤又は該除草剤を含有する製剤は、第I表に記載した有効植物におけるだけではなく多数の栽培植物において有害植物の生長を防除するためには使用することができる。この場合、使用量は0.1～15kg/ha又はそれ以上の間で変動してもよい。

例えば下記のものが該当する：

タマネギ (Allium cepa)

パイナップル (Ananas comosus)

ナシ (Arachis hypogaea)

アスパラガス (Asparagus officinalis)

オートムギ (Avena sativa)

フダンソウ (Beta vulgaris spp. altissima)

サトウジシャ (Beta vulgaris spp. rapa)

アカテンサイ (Beta vulgaris spp. esculenta)

ブロッコリー (Brassica oleracea var. napus)

ブロッコリー (Brassica oleracea var. napobrassica)

ブリシーカ ナバス(変種ラバ) (*Brassica napus*
var. *rapa*)
ブリシーカ ナバス(変種シルベストリス) (*Brassica*
napus var. *silvestris*)
トウツバキ (*Camellia sinensis*)
ベニバナ (*Carthamus tinctorius*)
キヤリーキヤリノイネンシス (*Garrya illinoiensis*)
マルブシュカン (*Citrus limon*)
グレーブフルーツ (*Citrus maxima*)
ダイダイ (*Citrus reticulata*)
ナツミカン (*Citrus sinensis*)
コーヒーノキ [*Coffea arabica* (*Coffea*
canephora), *Coffea liberica*)]
アミメロン (*Cucumis melo*)
キュウリ (*Cucumis sativus*)
ギョウギシバ (*Cynodon dactylon*)
ニンジン (*Ducus carota*)
アブラヤミ (*Elaeis guineensis*)
イチゴ (*Pragaria vesca*)
大豆 (*Glycine max*)

(127)

木綿 [*Gossypium hirsutum* *Gossypium arboreum*
Gossypium herbaceum *Gossypium*
vitifolium]
ヒマワリ (*Helianthus annuus*)
キクイモ (*Helianthus tuberosus*)
ゴムノキ (*Hevea brasiliensis*)
大麦 (*Hordeum vulgare*)
カラハナソウ (*Humulus lupulus*)
アメリカイモ (*Ipomoea batatas*)
オニグルミ (*Juglans regia*)
ニガナ (*Lactuca sativa*)
レンズマメ (*Lens culinaris*)
アマ (*Linum usitatissimum*)
トマト (*Lycopersicon lycopersicum*)
リンゴ属 (*Malus* spp.)
キヤツサバ (*Manihot esculenta*)
ムラサキウマゴヤシ (*Medicago sativa*)
ハツカ (*Mentha piperita*)
バショウ属 (*Musa* spp.)
タバコ [*Nicotiana tabacum* (*N. rustica*)]

(128)

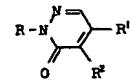
オリーブ (*Olea europaea*)
イネ (*Oryza sativa*)
キビ (*Panicum miliaceum*)
アズキ (*Phaseolus lunatus*)
ササゲ (*Phaseolus mungo*)
ゴガツササゲ (*Phaseolus vulgaris*)
バセリ (*Pennisetum glaucum*)
ペトロセリウム クリスピーム(変種チユベロサム)
(*Petroselinum crispum* spp. *tuberosum*)
トウヒ (*Picea abies*)
モミ (*Abies alba*)
マツ属 (*Pinus* spp.)
シロエンドウ (*Pisum sativum*)
サクラ (*Prunus avium*)
アンズ (*Prunus domestica*)
ブルヌス ダルシス (*Prunus dulcis*)
モモ (*Prunus Persica*)
ナシ (*Pyrus communis*)
サグリ (*Ribes sylvestre*)
サンザシ (*Ribes uva-crispa*)

(129)

トウゴマ (*Ricinus communis*)
サトウキビ (*Saccharum officinarum*)
ライムギ (*Secale cereale*)
ゴマ (*Sesamum indicum*)
ジャガイモ (*Solanum tuberosum*)
モロコシ [*Sorghum bicolor* (*s. vulgare*)]
モロコシガヤ (*Sorghum dochne*)
ホウレンソウ (*Spinacia oleracea*)
カカオノキ (*Theobroma cacao*)
ムラサキツユクサ (*Trifolium pratense*)
小麦 (*Triticum aestivum*)
イワツヅジ (*Vaccinium carymbosum*)
コケモモ (*Vaccinium vitis-idaea*)
ソラマメ (*Vicia faba*)
ビグナ シネンシス(変種ウンギキユーラータ)
(*Vigna sinensis* (*V. unguiculata*))
ブドウ (*Vitis vinifera*)
トウモロコシ (*Zea mays*)
作用スペクトルを拡大するため及び相刺幼虫を
適成するために、I式"4H-3, 1-ベンゾオキ

(130)

サジン誘導体は、自体で並びにその他の除草作用又は生長調節作用有効物質と混合しあつ一緒に散布することができる。混合成分の例としては、ジアジン、ベンジチアジジノン、2, 6-ジニトロアニリン、N-フェニルカルバメート、チオカルバメート、ハロゲンカルボン酸、トリアジンアミド、尿素、ジフェニルエーテル、トリアジン、ウラシル、ベンゾフラン誘導体及びその他が該当する。新規化合物と一緒に多種多様な用途にとって重要な混合物を提供する一連の有効物質としては、例えば次のものが挙げられる：

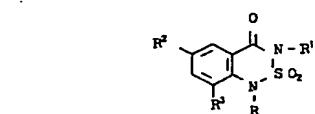
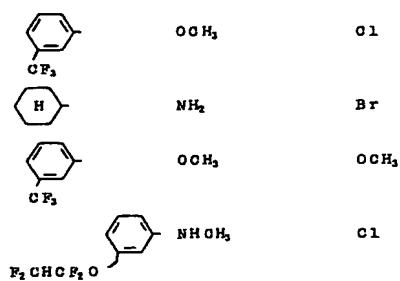


特開昭55-141476(34)

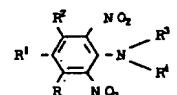
R	R'	R''
	NH ₂	Cl
	NH ₂	Br
	OCH ₃	OCH ₃
	N(OCH ₃) ₂	Cl
	OCH ₃	OCH ₃
	NH ₂	Cl
	N(OCH ₃) ₂	Cl
	NHOCH ₃	Cl

(132)

1311



R	R ¹	R ²	R ³
H	1 - C ₃ H ₇	H	H (H ₂)
H	1 - C ₃ H ₇	H	CH ₃ (H ₂)
H	1 - O ₂ H ₇	H	Cl (H ₂)
CH ₂ - OCH ₃	1 - O ₂ H ₇	H	H
H	1 - C ₃ H ₇	H	F (H ₂)
CH ₂ - OOH ₃	1 - C ₃ H ₇	H	Cl
CH ₂ - OCH ₃	1 - C ₃ H ₇	H	F
CN	1 - C ₃ H ₇	H	Cl



R	R'	R ²	R ³	R ⁴
H	H ₃ COSO ₂	H	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇
H	F ₃ C	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	F ₃ C	H	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇
H	F ₃ C	H	-CH ₂ -CH ₂ Cl	n-C ₃ H ₇
H	第3級C ₄ H ₉	H	第2級C ₄ H ₉	第2級C ₄ H ₉
H	SO ₂ NH ₂	H	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇
H	F ₃ C	H	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ - 
H ₃ C	H ₃ C	H	H	第2級C ₄ H ₉
H ₃ C	H ₃ C	H	H	-CH(C ₂ H ₅) ₂
H	F ₃ C	NH ₂	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇
H	H ₃ C	H	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇

(133)

11341

R	R^1	R^2
	H	$1 - C_2 H_7$
CH_3	H	$- OH_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - Cl$
	H	$\begin{matrix} OH_2 \\ - CH - C \equiv CH \end{matrix}$
	H	$- CH_2 - O \equiv O - OH_2 Cl$
	H	$1 - C_2 H_7$
	H	$\begin{matrix} OH_2 \\ - CH - C = O - NH - C_2 H_5 \end{matrix}$
	H	CH_3
$H_2N - \text{C}_6\text{H}_4 - SO_2 -$	H	CH_3

特開昭55-141476(35)

第3級 H_3C_6

第3級 H_3C_6

R	R^1	R^2
	H	CH_3
	H	$C_2 H_5$
	H	$C_2 H_5$
	CH_3	OH_2

(135)

(136)

$F - \text{C}_6\text{H}_4 -$	H	CH_3
$F - \text{C}_6\text{H}_4 -$	H	$C_2 H_5$
$F - \text{C}_6\text{H}_4 -$	H	$C_2 H_5$
$F - \text{C}_6\text{H}_4 -$	H	CH_3
$F - \text{C}_6\text{H}_4 -$	H	CH_3
	CH_3	

$n - C_3 H_7$	$n - C_3 H_7$	$C_2 H_5$
	$C_2 H_5$	$C_2 H_5$
第2級 $C_4 H_9$	第2級 $C_4 H_9$	$C_2 H_5$
$n - C_3 H_7$	$n - C_3 H_7$	$n - C_3 H_7$
$C_2 H_5$	$C_2 H_5$	$- OH_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - Cl$
第2級 $C_4 H_9$	第2級 $C_4 H_9$	$- OH_2 - \text{C}_6\text{H}_4 -$
	$C_2 H_5$	$C_2 H_5$
$1 - C_2 H_7$	$1 - C_2 H_7$	$- OH_2 - \text{C}_6\text{H}_4 -$
$1 - C_3 H_7$	$1 - C_3 H_7$	$- OH_2 - \text{C}_6\text{H}_4 -$

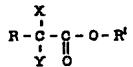
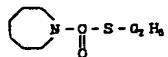
R	R^1	R^2
$1 - C_2 H_7$	$1 - C_2 H_7$	$- OH_2 - COCl = COCl_2$
$1 - C_3 H_7$	$1 - C_3 H_7$	$- OH_2 - COCl = OHCl$

(137)

R
$- OH_2 - COCl = OHCl$

(138)

-CH₂-COCl = COCl₂



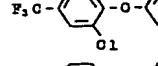
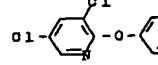
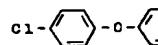
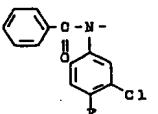
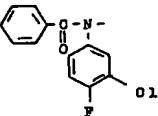
R	X	Y	R'
CH ₃	Cl	Cl	Na
Cl-	Cl	H	CH ₃
	H	H	H (H ₂)
Cl	Cl	Cl	Na
Cl-	H	CH ₃	CH ₃
	H	CH ₃	CH ₂ CH ₃
	H	CH ₃	CH ₃

特開昭55-141476(36)

Cl

Cl

Na

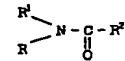


(139)

R	R'	X	R ²	R ³
H	CH ₃ 級 C ₂ H ₅	SCH ₃	H	CH ₃
H	C ₂ H ₅	SCH ₃	H	C ₂ H ₅
H	1-C ₂ H ₅	SCH ₃	H	C ₂ H ₅
H	CH ₃	SCH ₃	H	1-C ₂ H ₅
H	1-C ₂ H ₅	Cl	H	C ₂ H ₅
H	1-C ₂ H ₅	Cl	H	△
H	C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₃
H	C ₂ H ₅	Cl	H	-C(=O)-CN
H	1-C ₂ H ₅	Cl	H	1-C ₂ H ₅
H	1-C ₂ H ₅	OCH ₃	H	1-C ₂ H ₅
H	NC-C(=O)-CH ₃	Cl	H	△

(140)

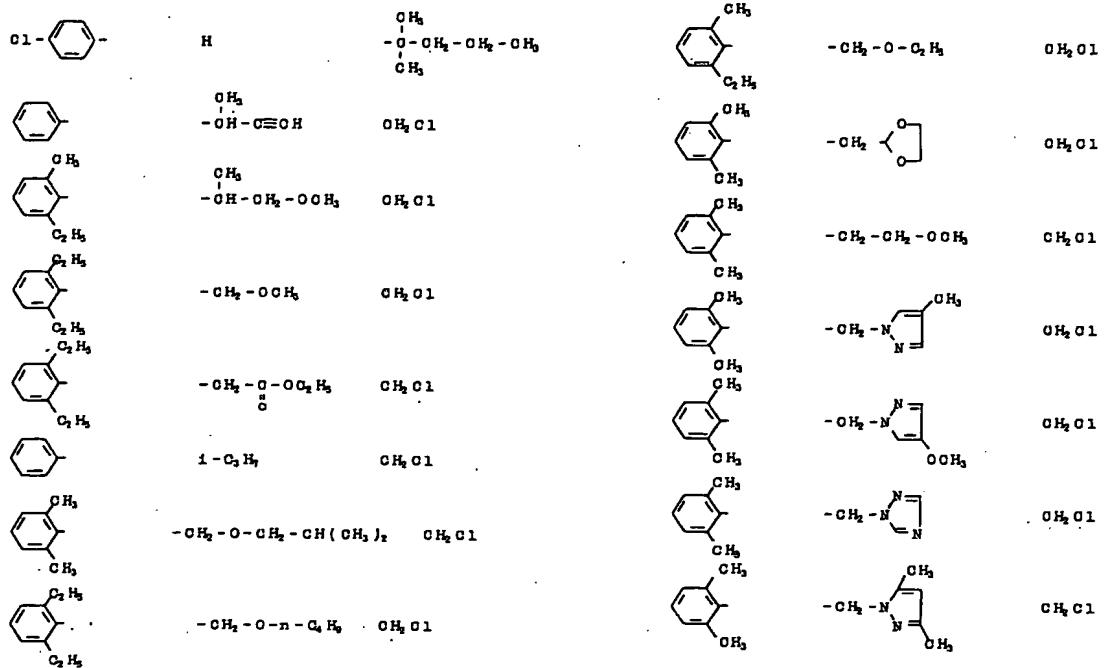
H	C ₂ H ₅	Cl	H	-CH ₂ -CH ₂ -OOCH ₃
H	C ₂ H ₅	Cl	H	-OH-C≡CH



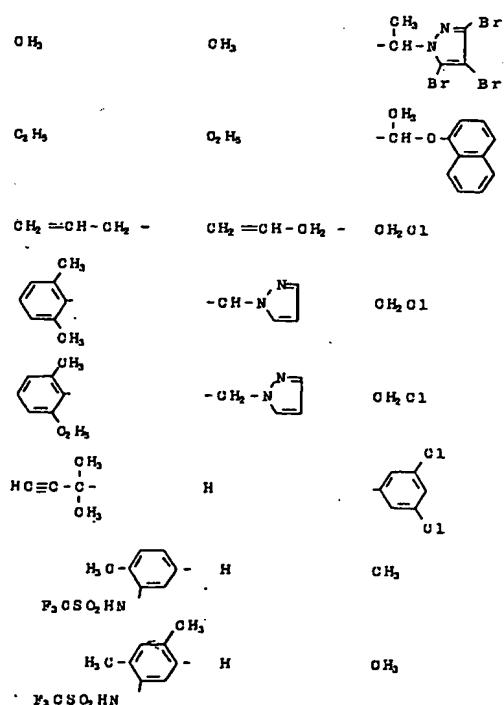
R	R'	R'
CH ₃	CH ₃	CH ₂ (CH ₃) ₂
	H	
Cl-	H	△
Cl-	H	C ₂ H ₅
	H	C ₂ H ₅

(141)

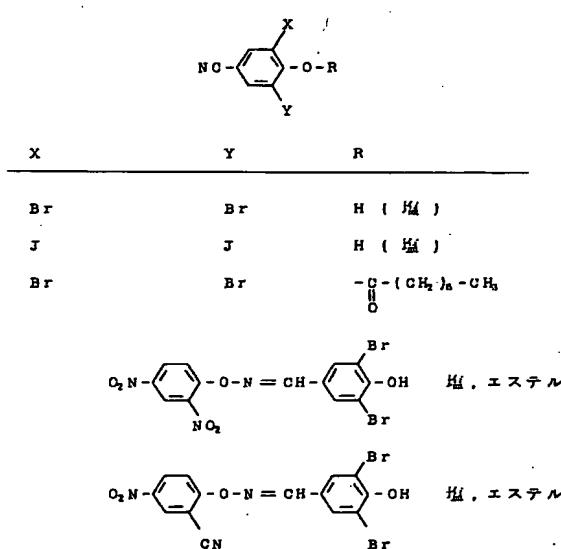
(142)



(143)

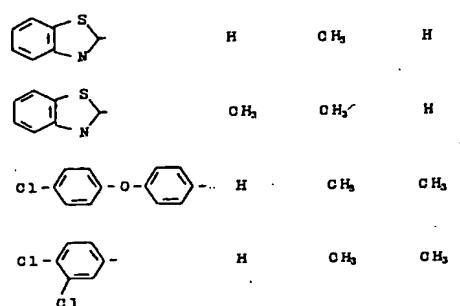
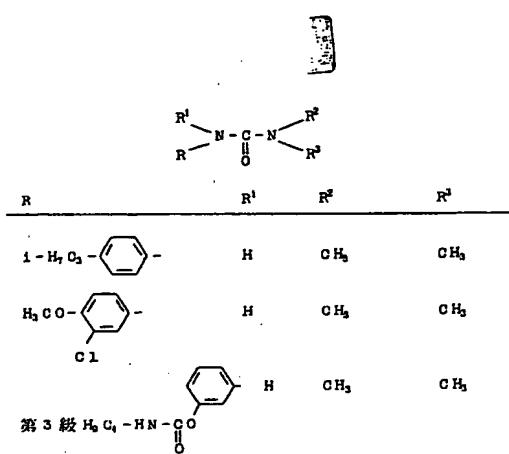


(144)

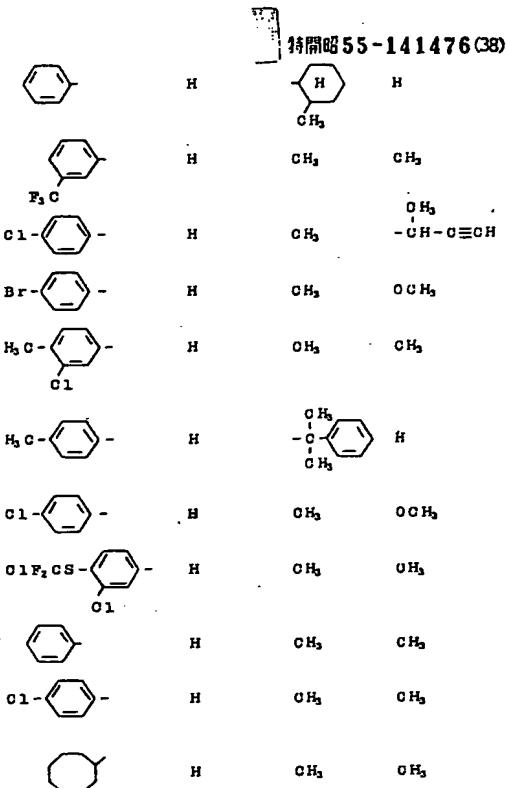


(145)

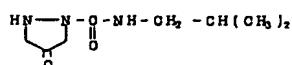
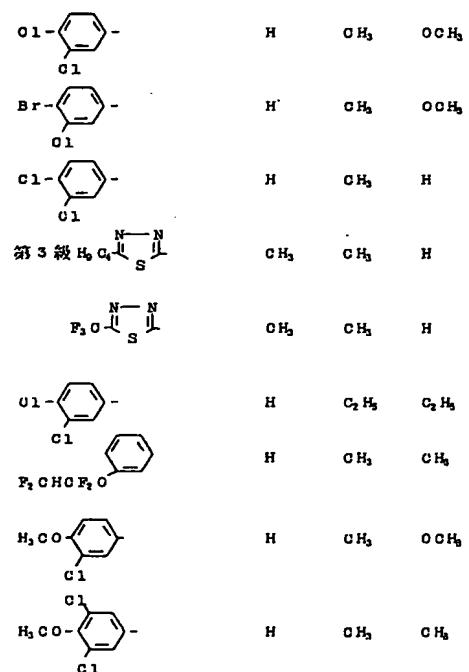
(146)



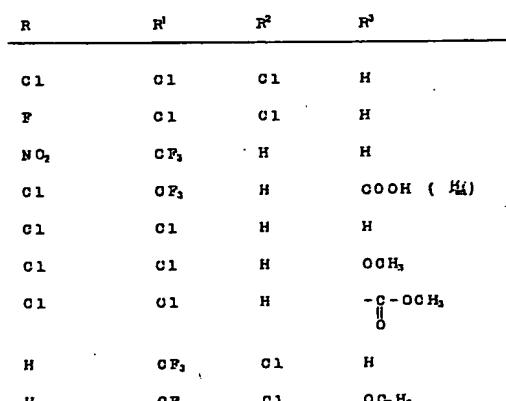
(1471)



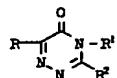
• (148)



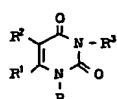
(148)



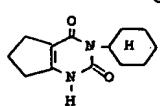
(150)



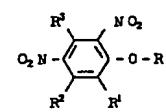
R	R ¹	R ²
第3級C ₄ H ₉	NH ₂	SC ₂ H ₅
第3級C ₄ H ₉	-N=CH-CH(CH ₃) ₂	SC ₂ H ₅



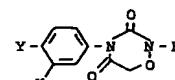
R	R ¹	R ²	R ³
H	CH ₃	Br	-OH-C ₂ H ₅
H	CH ₃	Br	1-O ₂ H ₇
H	CH ₃	Cl	第3級C ₄ H ₉
H	CH ₃	Cl	



(151)

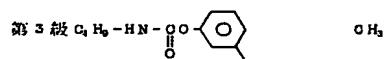
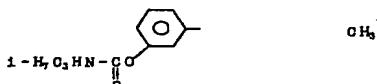


R	R ¹	R ²	R ³
-C(=O)-CH ₃	第2級C ₄ H ₉	H	H
H	CH ₃	H	H (塩、エステル)
H	第2級C ₄ H ₉	H	H (塩、エステル)
-C(=O)-CH ₃	第3級C ₄ H ₉	H	H
-C(=O)-CH ₃	第3級C ₄ H ₉	H	CH ₃
H	1-O ₂ H ₇	CH ₃	H (塩、エステル)
H	第3級C ₄ H ₉	H	H (塩)



X	Y	R
CF ₃	H	CH ₃
H	F	CH ₃

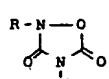
(152)



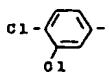
R	R ¹
CH ₃	O ₂ H ₅

R	R ¹
H ₃ C-N-	C ₂ H ₅

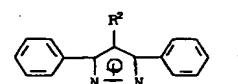
R	R ¹
H ₃ C-O-N-	O ₂ H ₅



R	R ¹
Cl--	CH ₃

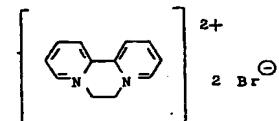
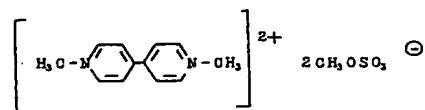
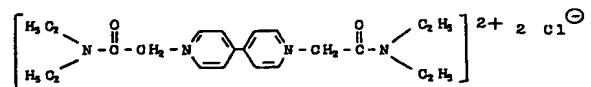
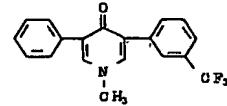
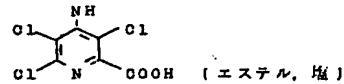
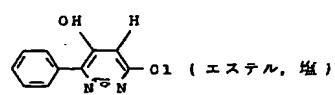
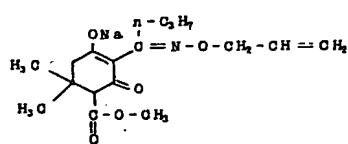
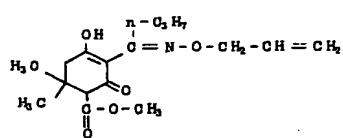
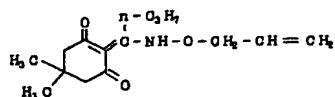
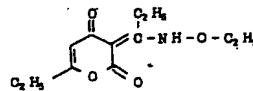


(153)

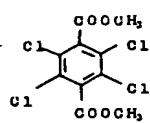
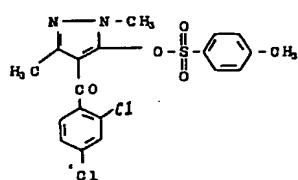
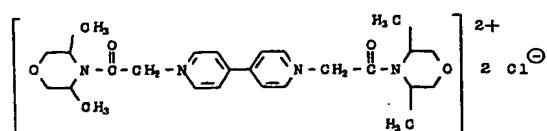


R	R ¹	R ²	X
CH ₃	CH ₃	H	H ₃ C--S(=O)-O
CH ₃	O ₂ H ₅	Br	O ₂ H ₅ OSO ₂ O
CH ₃	O ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ OSO ₂ O
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CF ₃ -SO ₂ O

(154)

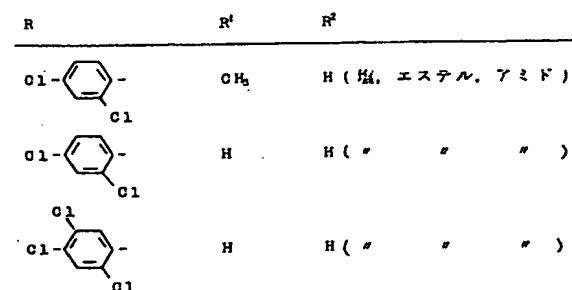
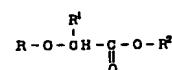
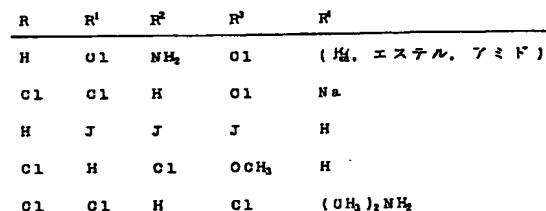
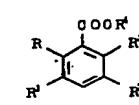


(155)

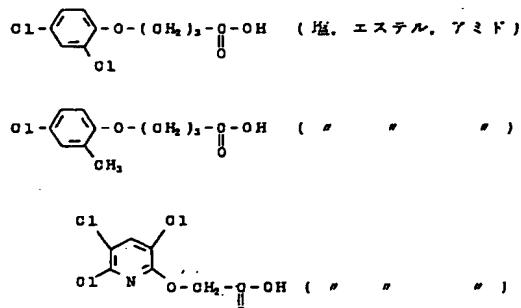
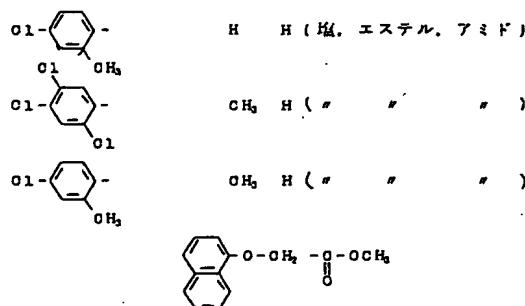


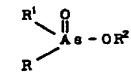
(157)

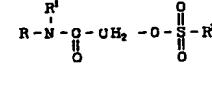
(156)

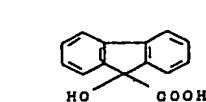
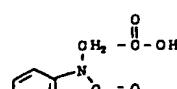
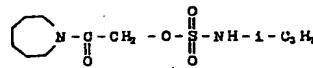
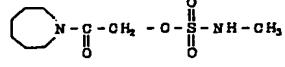
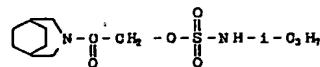
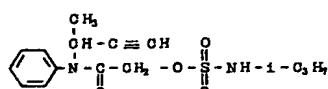
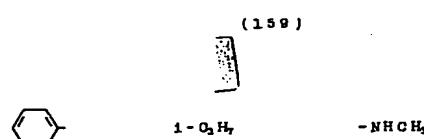


(158)

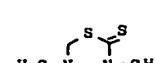
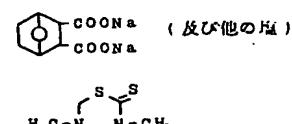
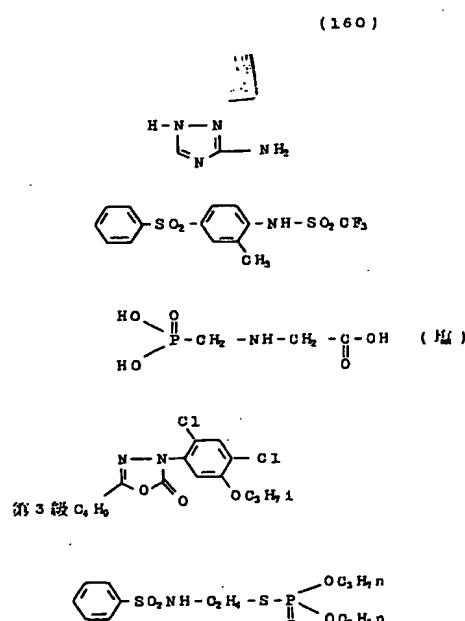


		
R	R'	R''
OH	CH ₃	Na
CH ₃	CH ₃	Na
CH ₃	CH ₃	OH
ONa	CH ₃	Na

		
R	R'	R''
	-CH ₂ -O-C ₂ H ₅	OH ₂
	-CH ₂ -O-CH ₂ -	CH ₃
	-CH ₂ -O-C ₂ H ₅	CH ₃

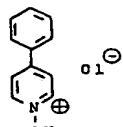
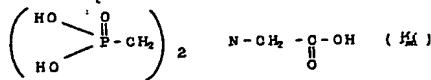
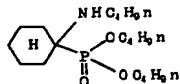
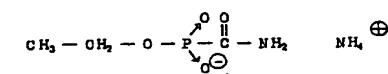


(H, エステル)

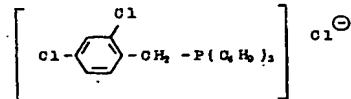
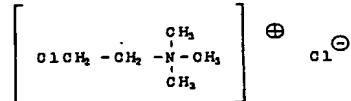
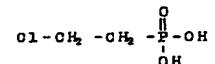
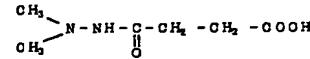
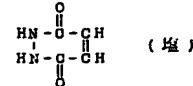
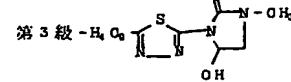
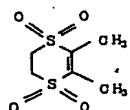


(161)

特開昭55-141476(42)

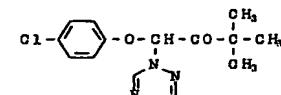
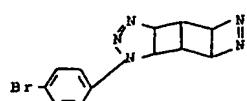
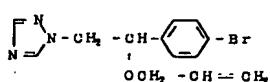
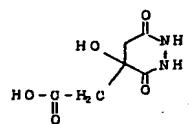
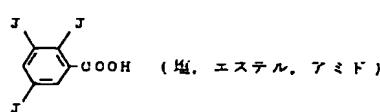
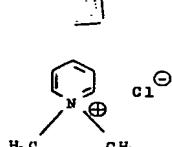


NH₄ SCN



(163)

(164)



更に、本発明の新規化合物又はその他の除草剤更にまたその他の植物保護剤、例えは害虫又は植物病原性真菌類ないしはバクテリヤを駆除する物質と混合して一緒に散布することも有効である。更に、養分又は痕跡元素不足を補うために使用される鉱物溶液と混合可能であることも重要なである。また、本発明の化合物を個々に又は可能な組合せ物を固形又は液状の鉱物肥料と混合して散布するのが、場合により有利である。

特許出願人 バスフ アクチエングゼルシヤフト
代理人弁理士 田代 焕

(165)

(166)

第1頁の続き

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和55年7月11日

⑤Int. Cl.³
 // (C 07 D 413/04
 265/00
 261/00)
 (C 07 D 413/04
 265/00
 239/00)
 (C 07 D 413/04
 265/00
 263/00)
 (C 07 D 413/04
 265/00
 307/00)

⑥發明者 ブルーノ・ヴュルツァー
 ドイツ連邦共和国6701オターシ
 ユタツト・リュディガーシュト
 ラーセ13

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願昭55-47006号

2. 発明の名称

『4H-3,1-ベンゾオキサジン誘導体、その製法及び該化合物を有効物質として含有する除草剤』

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 ドイツ連邦共和国、6700、ルードヴィッヒスハイフエン、カール-ボッシュ-ストラーゼ、38

(908)名称 バスフ アクチエンゲゼルシャフト

4. 代理人 〒103

住所 東京都中央区八重洲1丁目9番9号
 東京建物ビル(電話271-8506・8709)

(2037)氏名 弁理士 田代久平(ほか1名)

(6171)氏名 弁理士 田代恭



(1)

5. 補正の対象

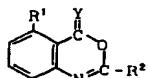
明細書の特許請求の範囲の欄。

6. 補正の内容

「オ1頁オ5行乃至オ24頁オ15行の特許請求の範囲を別紙の通りに改める。」

特許請求の範囲

(1)式



(1)

〔式中、

Yは酸素原子又は硫黄原子を表わし、

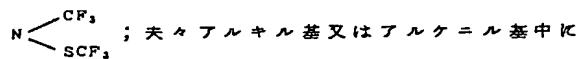
Rは水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；夫々1～4個の炭素原子を有するアルキル基、ハログンアルキル基、ハログンアルコキシ基又はハログンアルキルメルカブト基；シアノ基；テオシアノ基；CO₂R³；CO-N(R³)R⁴；Y'R⁴；SOR⁴；SO₂R⁴；SO₂OR⁴；SO₂-N(R³)R⁴又はCO-R⁴(式中、R³は4個までの炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、R⁴は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、R⁵は水素原子又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わしかつYは酸素原子又は硫黄を表わす)を表わし、

(2)

(1)

R^2 は1個又はそれ以上メチル基によって置換された3～10個の炭素原子を有する脂環式又は双環脂肪族残基；場合により1個又はそれ以上メチル基及び/又はハロゲン原子によって置換されたビリミジン基、ピラジン基、ゼリダジン基、トリアジン基、チアゾール基、イソチアゾール基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基又はイソキサゾール基；又は1個又はそれ以上メチル基及び/又はハロゲン原子によって置換されたフラン基、モルホリン基又はビリジン基を表わし。

更に、 R^1 が水素原子を表わす場合には、 R^2 は式： $Ar(H^2)_n$ （式中、 Ar はフェニル基を表わし、 R^2 は夫々1～4個の炭素原子を有するアルキルメルカブト基、ハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカブト基、アルキルスルフィニル基、ハロゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基又はハロゲンアルキルスルホニル基；



(2)

1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルメルカブトカルボニル基又はアルケニルメルカブトカルボニル基； $NH-CO-NH-CH_3$ ； $NH-CO-N(CH_3)_2$ ；



又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルバモイル基、アルケニルオキシカルバモイル基、アルキルメルカブトカルバモイル基、アルケニルメルカブトジカルバモイル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アルケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基；又はホルミル基を表わしかつ α は/又は β を表わす）で示される m 、 p 又は α 及び p ～置換されたアリール基を表わし、更に R^1 が水素原子又はハロゲン原子を

(3)

表わさない場合には、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は α ～ ω 個の炭素原子を有するアシル基を表わし、かつ β が弗素原子又は水素原子を表わしかつ α が ω を表わす場合には、 R^1 は更に水素原子、弗素原子、塩素原子、ニトロ基又は ω ～ ω 個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基であってもよく、 R^1 がハロゲン原子を表わしかつ α が ω を表わす場合には、 R^1 はハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカブト基又はアルキルスルフィニル基であってもよく、更に、 R^1 が水素原子を表わす場合には、 R^1 は夫々1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によって m 、 p 、又は α 及び p ～置換されたアルアルキル基を表わす]で示される m -J、 α -ベンゾオキサジン誘導体。

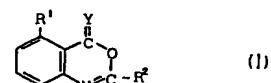
(2) $2-(p\text{-トリフルオルメトキシ-フェニル})-J$ 、 α -ベンゾオキサジン- α -オンである特許請求の範囲オノ項記載の化合物。

(4)

(3) $2-(m\text{-トリフルオルメトキシ-フェニル})-J$ 、 α -ベンゾオキサジン- α -オンである特許請求の範囲オノ項記載の化合物。

(4) $2-(m\text{-}I', I', 2', 2'\text{-テトラフルオルエトキシ-フェニル})-J$ 、 α -ベンゾオキサジン- α -オンである特許請求の範囲オノ項記載の化合物。

(5) 式：

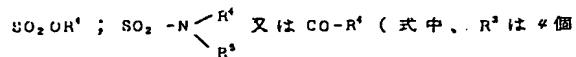


〔式中、

Yは酸素原子又は硫黄を表わし、

R^1 は水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；夫々1～4個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲンアルキルメルカブト基；シアノ基；チオシアノ基； CO_2R^3 ； $CO-N \begin{array}{c} R^4 \\ \diagup \\ R^5 \end{array}$ ； $Y'R^4$ ； SOR^4 ； SO_2R^4 ；

(5)



までの炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、 R' は $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、 R' は水素原子又は $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有するアルキル基を表わしかつ Y' は酸素原子又は硫黄を表わす)を表わし、

R' は 1 個又はそれ以上メチル基によって置換された $3 \sim 10$ 個の炭素原子を有する脂環式又は双環脂防族残基; 場合により 1 個又はそれ以上メチル基及び 1 又はハロゲン原子によって置換されたビリミジン基、ビラジン基、ビリタジン基、トリアジン基、テアゾール基、イソチアゾール基、ビラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基又はイソキサゾール基; 又は 1 個又はそれ以上メチル基及び 1 又はハロゲン原子によって置換されたフラン基、モルホリン基又はピリジン基を表わし、

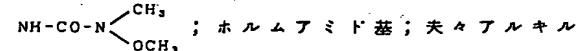
更に、 R' が水素原子を表わす場合には、 R' は式 : $Ar(R')_n$ (式中、 Ar はフェニル基を表わし、 R'

(6)

は夫々 $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有するアルキルメルカブト基、ハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカブト基、アルキルスルフィニル基、ハロゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基又はハロゲンアルキルスルホニル基;



$1 \sim 4$ 個の炭素原子を有するアルコキカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルメルカブトカルボニル基又はアルケニルメルカブトカルボニル基; $NH-CO-NH-CH_3$; $NH-CO-N(CH_3)_2$;



基又はアルケニル基中に $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有するアルコキカルバモイル基、アルケニルオキシカルバモイル基、アルキルメルカブトカルバモイル基、アルケニルメルカブトジオカルバモイル基、アルケニルメルカブトジオカルバモイル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アル

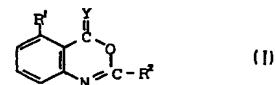
(7)

ケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基; 又はホルミル基を表わしかつ R' は 1 又は 2 を表わす)で示される m -、 p - 又は o - 及び p - 置換されたアリール基を表わし、更に R' が水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には、 R' は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、 $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は $2 \sim 5$ 個の炭素原子を有するアシル基を表わし、かつ R' が弗素原子又は水素原子を表わしかつ R' が 2 を表わす場合には、 R' は更に水素原子、弗素原子、塩素原子、ニトロ基又は $2 \sim 5$ 個の炭素原子を有するアルコキカルボニル基であってもよく、 R' がハロゲン原子を表わしかつ R' が 1 を表わす場合には、 R' はハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカブト基又はアルキルスルフィニル基であってもよく、更に、 R' が水素原子を表わす場合には、 R' は夫々 $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有するハロ

(8)

ゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によって m -、 p - 又は o - 及び p - 置換されたアルアルキル基を表わす)で示される $4H-3$ 、 1 - ベンゾオキサジン誘導体を含有する除草剤。

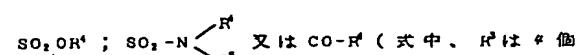
(6)式 :



〔式中、

 Y は酸素原子又は硫黄原子を表わし、

R' は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、夫々 $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲンアルキルメルカブト基、シアノ基、チオシアノ基、 CO_2R' 、 $CO-N(R^3)R^4$ 、 $Y'H$ 、 SOH 、 SO_2R' 、



までの炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、 R' は $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有する

(9)

アルキル基を表わし、 R^2 は水素原子又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わしかつ Y' は酸素原子又は硫黄を表わす)を表わし。

R^2 は1個又はそれ以上メチル基によって置換された3～10個の炭素原子を有する脂環式又は双環脂肪族基; 場合により1個又はそれ以上メチル基及び/又はハロゲン原子によって置換されたビリミジン基、ピラジン基、ピリダジン基、トリアジン基、チアゾール基、イソチアゾール基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基又はイソキサゾール基; 又は1個又はそれ以上メチル基及び/又はハロゲン原子によって置換されたフラン基、モルホリン基又はピリジン基を表わし。

更に、 R^2 が水素原子を表わす場合には、 R^2 は式: $Ar(R^2)n$ (式中、 Ar はフェニル基を表わし、 R^2 は夫々1～4個の炭素原子を有するアルキルメルカブト基、ハロゲンアルキ³ル基、ハロゲンアルキ³ルメルカブト基、アルキルスルフィニル基、ハロゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホ

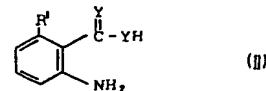
ニル基又はハロゲンアルキルスルホニル基; N $\begin{array}{c} CF_3 \\ | \\ SCF_3 \end{array}$;

夫々アルキル基又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルメルカブトカルボニル基又はアルケニルメルカブトカルボニル基; $NH-CO-NH-CH_3$; $NH-CO-N(CH_3)_2$; $NH-CO-$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ N \\ \backslash \\ OCH_3 \end{array}$; ホルムアミド基; 夫々アルキル基又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルバモイル基、アルケニルオキシカルバモイル基、アルキルメルカブトカルバモイル基、アルケニルメルカブトカルバモイル基、アルキルメルカブトジオカルバモイル基、アルケニルメルカブトジオカルバモイル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アルケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルフテモイル基、アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基; 又はホルミル基を表わし

00

かつ R^2 は1又は2を表わす)で示されるm-、p-又は σ -及び p' -置換されたアリール基を表わし、更に R^2 が水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は2～5個の炭素原子を有するアシル基を表わし、かつ R^2 が水素原子又は水素原子を表わしかつ R^2 が2を表わす場合には、 R^2 は更に水素原子、水素原子、塩素原子、ニトロ基又は2～5個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基であってもよく、 R^2 がハロゲン原子を表わしかつ R^2 が1を表わす場合には、 R^2 はハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカブト基又はアルキルスルフィニル基であってもよく、更に、 R^2 が水素原子を表わす場合には、 R^2 は夫々1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によって m -、 p -、又は σ -及び p' -置換されたアルアルキル基を表わす)で示される $4H-3$ 、 1 -ベンゾオキサン誘導体を製造する方法において、式Ⅱ:

02

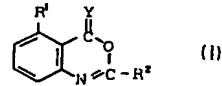


[式中、 R^2 及び Y は前記のものを表わす]で示される、場合により置換されたアントラニル酸を、少なくとも2倍モル過剰の式Ⅲ:



[式中、 R^2 は前記のものを表わし、 Hal はハロゲン原子を表わす]で示されるカルボン酸ハロゲン化物と、溶剤としての芳香族オ³級アミン中で10～60℃の範囲の温度で反応させることを特徴とする、 $4H-3$ 、 1 -ベンゾオキサン誘導体の製法。

(II)式:



[式中、

Y は酸素原子又は硫黄原子を表わし、

03

R' は水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；夫々 $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲンアルキルメルカブト基；シアノ基；チオシアノ基； CO_2R' ； $CO-N(R')$ ； YR' ； SOR' ； SO_2R' ； SO_2OR' ； $SO_2-N(R')$ 又は $CO-R'$ (式中、 R' は 4 個までの炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、 R' は $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、 R' は水素原子又は $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有するアルキル基を表わしかつては酸素原子又は極性を表わす)を表わし、

R' は 1 個又はそれ以上メチル基によって置換された $2 \sim 10$ 個の炭素原子を有する脂環式又は双環脂肪族族基；場合により 1 個又はそれ以上メチル基及び/又はハロゲン原子によって置換されたピリジン基、ピラジン基、ピリダジン基、トリアジン基、チアゾール基、イソチアゾール基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オ

44

キサゾール基又はイソキサゾール基；又は 1 個又はそれ以上メチル基及び/又はハロゲン原子によって置換されたフラン基、モルホリン基又はピリジン基を表わし、

更に、 R' が水素原子を表わす場合には、 R' は式： $Ar(R')_n$ (式中、 Ar はフェニル基を表わし、 R' は夫々 $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有するアルキルメルカブト基、ハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカブト基、アルキルスルフィニル基、ハロゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基又はハロゲンアルキルスルホニル基；

$N(CF_3)_2$ ；夫々アルキル基又はアルケニル基中に $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルメルカブトカルボニル基又はアルケニルメルカブトカルボニル基； $NH-CO-NH-CH_3$ ； $NH-CO-N(CH_3)_2$ ； $NH-CO-N(CH_3)OCOCH_3$ ；ホルムアミド基；夫々アルキル基又はアルケニル基中に $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有

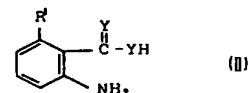
45

するアルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルメルカブトカルボニル基、アルキルメルカブトカルボニル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アルケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基；又はホルミル基を表わしかつて R' は 1 又は 2 を表わす)で示される m -、 p -又は o -及び p -置換されたアリール基を表わし、更に R' が水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には、 R' は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、 $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は $2 \sim 5$ 個の炭素原子を有するアシル基を表わし、かつて R' が弗素原子又は水素原子を表わしかつて R' が 2 を表わす場合には、 R' は更に水素原子、弗素原子、塩素原子、ニトロ基又は $2 \sim 5$ 個の炭素原子を有

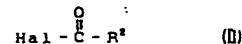
46

するアルコキシカルボニル基であってもよく、 R' がハロゲン原子を表わしかつて R' が 1 を表わす場合には、 R' はハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカブト基又はアルキルスルフィニル基であってもよく、更に、 R' が水素原子を表わす場合には、 R' は夫々 $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によつて m -、 p -、又は o -及び p -置換されたアルキル基を表わす)で示される $4H-3$ 、 1 -ベンゾオキサジン誘導体を製造する方法において、

式Ⅱ：

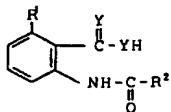


[式中、 R 及び Y は前記のものを表わす)で示される、場合により置換されたアントラニル酸又は該アントラニル酸のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩を、該化学量論的量の式Ⅱ：



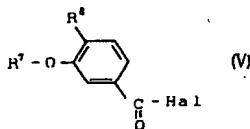
47

[式中、 R^1 は前記のものを表わしかつ Hal はハロゲン原子を表わす]で示されるカルボン酸ハロゲン化物と、不活性有機溶剤又は水中でかつ場合により酸受容体の存在で0~60℃の範囲の温度で反応させて式IV:



[式中、 R^1 、 R^2 及び Y は前記のものを表わす]で示されるカルボンアミドを形成させかつ該アミドを吸水剤の存在で30~150℃の範囲の温度で環化することを特徴とする、 R^1 -J、 R^1 -ベンゾオキサン誘導体の製法。

(8) 式V:



18

特開昭55-141476(48)

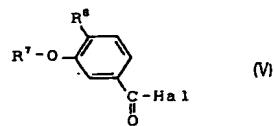
[式中、 Hal は弗素原子又は塩素原子を表わし、

R^1 はクロルジフルオルメチル基、ジフルオルメチル基、1、1、2、2-テトラフルオルエチル基、1-ブロム-1、1、2-トリフルオルエチル基、ベンタフルオルエチル基又は1、1、2、2、3、3-ヘキサフルオルプロピル基を表わしかつ

R^1 は水素原子を表わし、かつ

式中、 R^1 が塩素原子を表わす場合には、 R^1 は更にクロルジフルオルメチル基又はトリフルオルメチル基を表わす]で示される置換されたベンゾイルハロゲン化物。

(9) 式V:



19

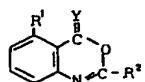
[式中、 Hal は弗素原子又は塩素原子を表わし、

19

R^1 はクロルジフルオルメチル基、ジフルオルメチル基、1、1、2、2-テトラフルオルエチル基、1-ブロム-1、1、2-トリフルオルエチル基、ベンタフルオルエチル基又は1、1、2、2、3、3-ヘキサフルオルプロピル基を表わしかつ

R^1 は水素原子を表わし、かつ

式中、 R^1 が塩素原子を表わす場合には、 R^1 は更にクロルジフルオルメチル基又はトリフルオルメチル基を表わす]で示される置換されたベンゾイルハロゲン化物を式:



[式中、

Y は酸素原子又は硫黄原子を表わし、

R^1 は水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；夫々1~4個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲンアルキル基、ハロゲンアルコキシ基又はハロゲンアルキルメルカプト基；シアノ基；チオシアノ

20

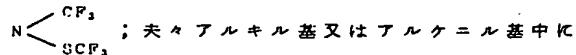
基； CO_2R^3 ； $\text{CO}-\text{N}(\text{R}^4)-\text{R}^5$ ； YR^6 ； SOR^4 ； SO_2R^4 ； SO_2OR^4 ； $\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}^5)-\text{R}^6$ 又は $\text{CO}-\text{R}^4$ （式中、 R^3 は4個

までの炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、 R^4 は1~4個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、 R^5 は水素原子又は1~4個の炭素原子を有するアルキル基を表わしかつ Y は酸素原子又は硫黄を表わす）を表わし、

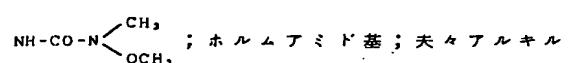
R^2 は1個又はそれ以上メチル基によって置換された3~10個の炭素原子を有する脂環式又は双環脂環族環基；場合により1個又はそれ以上メチル基及び1又はハロゲン原子によって置換されたビリミジン基、ピラジン基、ピリダジン基、トリアジン基、チアゾール基、イソチアゾール基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基又はイソキサゾール基；又は1個又はそれ以上メチル基及び1又はハロゲン原子によって置換されたフラン基、モルホリン基又はピリジン基を表わし、

21

更に、Rが水素原子を表わす場合には、Rは式: Ar(R⁰)n (式中、Arはフェニル基を表わし、R⁰は1つノ～4個の炭素原子を有するアルキルメルカブト基、ハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカブト基、アルキルスルフィニル基、ハロゲンアルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基又はハロゲンアルキルスルホニル基;



1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキルメルカブトカルボニル基又はアルケニルメルカブトカルボニル基; NH-CO-NH-CH₃; NH-CO-N(CH₃)₂;



又はアルケニル基中に1～4個の炭素原子を有するアルコキシカルボモイル基、アルケニルオキシカルボモイル基、アルキルメルカブトカルボモイル基、アルケニルメルカブトカルボモイル基、アルキルメルカブトジオカルボモイル基、アル

22

ケニルメルカブトジオカルバモイル基、アルキルカルバミド基、ジアルキルカルバミド基、アルケニルカルバミド基、ジアルケニルカルバミド基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基又はハロゲンアルキルスルホンアミド基; 又はホルミル基を表わしかつRは1又は2を表わす)で示される。-、p-又はm-及びp-置換されたアリール基を表わし、更にRが水素原子又はハロゲン原子を表わさない場合には、R⁰は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基、1～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又は2～5個の炭素原子を有するアシル基を表わし、かつRが弗素原子又は水素原子を表わしかつRが2を表わす場合には、Rは更に水素原子、弗素原子、塩素原子、ニトロ基又は2～5個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基であってもよく、Rがハロゲン原子を表わしかつRが1を表わす場合には、Rはハロゲンアルコキシ基、ハロゲンアルキルメルカブト基又はアルキルスルフィニル基で

23

あってもよく、更に、Rが水素原子を表わす場合には、Rは1つノ～4個の炭素原子を有するハロゲンアルキル基又はハロゲンアルコキシ基によつてm-、p-、又はm-及びp-置換されたアルキル基を表わす]で示される4H-3、1-ベンゾオキサン誘導体を製造するため使用することを特徴とする4H-3、1-ベンゾオキサン誘導体の製法。

20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.